

TS



Título de la Tesis: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$, MATERIAL CATÓDICO PARA BATERÍAS DE ION DE LITIO"**

TESIS

Sometida para optar al título de Maestría en CIENCIAS FÍSICAS

Vicerrectoría de Investigación y Postgrado

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología

APROBADO POR:

Doctor Juan A. Jaén
Presidente

Doctor Evgeni Svenk Cruz
Miembro

Profesor Alcides Muñoz
Miembro

REFRENDADO POR:

**REPRESENTANTE DE LA VICERRECTORÍA
DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

FECHA:

12/DICIEMBRE/2013

Ob.

18 MAR 2014

Universidad de Panama
Vicerrectoría de Investigación y Postgrado
Programa de Maestría en Ciencias Físicas

**Síntesis y caracterización del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$,
material catódico para baterías de ion de litio**

Por
Miguel Ángel Jiménez R

Trabajo de tesis para optar por el título de Maestría en Ciencias Físicas

Dr Juan A Jaén
Asesor

Panamá República de Panamá

2013

Dedicatoria

Dedico este trabajo a la memoria de mi madre Andrea Romero y a un amigo de siempre mi padre Miguel Jiménez También dedico este trabajo a dos mujeres especiales mi esposa Ivis Lisbeth y mi hija Andrea Dana

Agradecimientos

Deseo extender una sincera gratitud a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo Al Dr Juan A Jaén asesor por toda la orientación brindada a los profesores Dr Jesus A Tabares G Dr Germán A Pérez A y magister Hernán D Colorado R del departamento de Física Facultad de Ciencias Naturales y Exactas Universidad del Valle Cali Colombia por las facilidades y capacitación para el uso del molino planetario el registro de los difractogramas y las medidas magnéticas

Mi estadía en la ciudad de Cali fue cómoda y fructífera gracias al apoyo logístico y técnico brindado por la compañera Lic Josefina O Iglesias a quien le estaré por siempre agradecido

Índice de figuras

Figura 1	Esquema de una batería recargable a base de iones	3
Figura 2	Difractogramas del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportados en la literatura reciente	17
Figura 3	Sitios tetraédricos $\text{Li}(1)\text{O}_4$, $\text{Li}(2)\text{O}_4$, FeO_4 y SiO_4	19
Figura 4	Estructura ortorrómbica Pmnb del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportada por Boulineau <i>et al</i> (2010)	20
Figura 5	Estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportada por Boulineau <i>et al</i> (2010)	21
Figura 6	Estructura ortorrómbica Pmn2_1 del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportada por Mali <i>et al</i> (2011)	22
Figura 7	Difractogramas de las muestras de $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ sintetizadas por Li ming Li <i>et al</i> (2009)	32
Figura 8	Esquema general de la difracción de rayos X	41
Figura 9	Esquema del decaimiento del ^{57}Co en ^{57}Fe	46
Figura 10	Desdoblamiento cuadrupolar del estado excitado $\pm 3/2$ del ^{57}Fe y doblete típico en el espectro Mössbauer	49
Figura 11	Desdoblamiento magnético de los niveles $l = 3/2$ y $l = 1/2$ del ^{57}Fe y sextete magnético debido a las seis absorciones resonantes	50
Figura 12	Relación entre el desplazamiento isomérico IS y el desdoblamiento cuadrupolar QS según el estado de oxidación del ^{57}Fe	51
Figura 13	Modelo del oscilador para una molécula diatómica en un sólido y estados de energía de la molécula	53
Figura 14	Dominios magnéticos en un material ferromagnético y forma típica de la curva de histéresis	57
Figura 15	Momentos magnéticos en los materiales y gráfico típico de magnetización de un material paramagnético y antiferromagnético	58

Figura 16	Dominios magnéticos en un material ferrimagnético y antiferromagnético	59
Figura 17	Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la fase ortorrómbica de alta temperatura Pmnb	65
Figura 18	Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la fase a monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$	66
Figura 19	Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la estructura ortorrómbica de baja temperatura $\text{Pmn}2_1$	67
Figura 20	Refinamientos de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$	69
Figura 21	Cantidades estimadas de la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ y de las fases de impurezas identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ según DRX	71
Figura 22	Parámetros de red de la estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ volumen de la celda unitaria y variación del pico de máxima intensidad (111)	75
Figura 23	Rango de variación de las distancias $\text{Li}(1)-\text{O}$ $\text{Li}(2)-\text{O}$ $\text{Fe}-\text{O}$ $\text{Ni}-\text{O}$ y $\text{Si}-\text{O}$ en la estructura de la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	77
Figura 24	Muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ refinada con una fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ y con dos fases monoclinicas	81
Figura 25	Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ refinadas con dos fases monoclinicas $\text{P2}_1/\text{n}$	82
Figura 26	Cantidades relativas de las fases monoclinicas $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2 en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	84
Figura 27	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	88
Figura 28	FTIR de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	93
Figura 29	Curvas de magnetización a 300 K de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ con $x=0$ 0.05 0.10 y 0.15	97
Figura 30	Curva de magnetización a 300 K de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	97

Figura 31	Curvas de ZFC y FC con $H = 5\,000\text{ Oe}$ de la muestra prístina $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	101
Figura 32	Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ refinadas con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$	102
Figura 33	Cantidades de las fases mayontanas identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$	105
Figura 34	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$	107
Figura 35	Fases identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ con mayor aporte a los espectros Mössbauer	109
Figura 36	Diagrama de un magnetómetro de muestra vibrante	122

Índice de Tablas

Tabla 1	Parámetros de red de las tres estructuras reportados en la literatura reciente para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	23
Tabla 2	Parámetros Mössbauer del doblete típico del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportados en la literatura	24
Tabla 3	Fases de impurezas reportadas en la literatura reciente	36
Tabla 4	Masa de los materiales precursores en para la síntesis del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	37
Tabla 5	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase ortorrómbica de baja temperatura $\text{Pmn}2_1$ (Mali G S 2011)	44
Tabla 6	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P}2_1/\text{n}$ (Sinsopanaporn C M 2011)	45
Tabla 7	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase ortorrómbica de alta temperatura Pmnb (Sinsopanaporn C M 2011)	45
Tabla 8	Cantidades (%) de las fases presentes en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ segun el refinamiento Rietveld	70
Tabla 9	Grupo espacial y parámetros de red de las fases presentes en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ segun el refinamiento Rietveld	70
Tabla 10	Cantidad efectiva de Ni en la estructura del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	74
Tabla 11	Tamaño de los cristalitos del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	79
Tabla 12	Cantidades de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ segun el refinamiento Rietveld con dos fases monoclinicas ($\text{P}2_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P}2_1/\text{n}$ # 2)	83
Tabla 13	Parámetros de red de las fases $\text{P}2_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P}2_1/\text{n}$ # 2	83
Tabla 14	Resultados Mössbauer a temperatura ambiente del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	87
Tabla 15	Parámetros magnéticos de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$	95

Tabla 16	Cantidades (%) de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ segun el refinamiento Rietveld	103
Tabla 17	Grupo espacial y parámetros de red de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ segun el refinamiento Rietveld	104
Tabla 18	Tamaño de los cristalitos del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$	106
Tabla 19	Resultados Mössbauer a temperatura ambiente de $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$	108
Tabla 20	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	123
Tabla 21	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$	124
Tabla 22	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$	124
Tabla 23	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$	125
Tabla 24	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{SiO}_4$	125
Tabla 25	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$	126

Índice general

Resumen	1
Capítulo 1 Introducción	
1 1 Antecedentes	3
1 2 Planteamiento del problema	10
1 3 Propuesta	11
1 4 Objetivos	13
Capítulo 2 Revisión de la literatura	
2 1 Estructura cristalográfica del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	16
2 2 Desempeño electroquímico	24
2 3 Propuestas de mejoramiento del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	28
2 3 1 Sustitución parcial del hierro	28
2 3 2 Recubrimiento con carbono	34
Capítulo 3 Aspectos metodológicos	
3 1 Síntesis de los ortosilicatos	37
3 1 1 Molienda	37
3 1 2 Tratamiento térmico	38
3 2 Caracterización	40
3 2 1 Difracción de rayos X	40
3 2 2 Espectroscopia Mössbauer	45
3 2 3 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier	52
3 2 4 Magnetometría	55
Capítulo 4 Resultados y análisis	
4 1 Muestras sin carbono	63
4 1 1 Difracción de rayos X	63
4 1 1 1 Determinación de la fase del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	63
4 1 1 2 Refinamiento Rietveld	68
4 1 1 3 Refinamiento Rietveld con dos fases $\text{P2}_1/\text{n}$	80
4 1 2 Espectroscopia Mössbauer	86
4 1 3 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier	91
4 1 4 Magnetometría	95
4 1 4 1 Curvas de magnetización	95
4 1 4 2 Curvas ZFC y FC	99
4 2 Muestras con carbono	101
3 3 1 Difracción de rayos X	101
3 3 2 Espectroscopia Mössbauer	106
Capítulo 5 Conclusiones	113
Recomendaciones	115
Referencias	116
Anexos	123

Resumen

Se prepararon muestras de $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.30) vía una reacción de estado sólido asistida por molienda mecánica y se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer de transmisión, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y magnetometría de muestra vibrante. Una mezcla de los materiales precursores con alta pureza: metasilicato de litio Li_2SiO_3 (99.5%), oxalato de hierro dihidratado $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) y acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) en las proporciones adecuadas fue molida por 36 horas en un molino planetario a una frecuencia de 37 Hz. La mezcla molida fue calcinada a 650 °C por 12 horas en una atmósfera de argón. Los resultados Mössbauer e infrarrojo, así como un análisis Rietveld, indican que todos los ortosilicatos cristalizan en la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ con tamaños de cristallitos uniformes. La fase pristine $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ tiene carácter paramagnético a temperatura ambiente y se transforma a antiferromagnético por debajo de 23 K. Sólo una fracción del níquel logra ingresar a la estructura del ortosilicato y se segregan otras fases Fe-Ni ricas en níquel por la abundancia de Fe y Ni. El carbono favorece un ambiente altamente reductor para la formación de fases ricas en níquel tipo $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ en detrimento de la formación óptima de un compuesto LFS/C. El níquel presente en la estructura del ortosilicato ocupa el sitio del hierro, pero la longitud de los enlaces Ni-O son mayores que la longitud de los enlaces Fe-O, lo que aumenta el volumen de la celda unitaria. El incremento en el volumen de la celda unitaria aumenta la flexibilidad de la estructura, conveniente para el proceso de liberación e inserción de los iones de litio y la conducción iónica a través de la estructura. Por lo tanto, el níquel mejora la capacidad de carga del cerámico.

Abstract

Samples of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and 0.30) were prepared via a solid state reaction assisted by mechanical grinding and characterized by X ray diffraction, transmission Mössbauer spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and vibrating sample magnetometer. A mixture of precursor materials: high purity lithium metasilicate Li_2SiO_3 (99.5%), iron oxalate di hydrated $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) and nickel acetate tetra hydrated $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0 %) in suitable proportions was milled for 36 hours in a planetary mill at a frequency of 37 Hz. The milled mixture was calcined at 650 °C for 12 hours in an argon atmosphere. Mössbauer results and infrared and a Rietveld analysis indicate that all orthosilicates crystallize in the monoclinic $\text{P2}_1/\text{n}$ with uniform crystallite sizes. Pristine phase $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ has a paramagnetic character at room temperature and transformed into antiferromagnetic below 23 K. Only a fraction of nickel achieves enter orthosilicate structure and segregate other Fe-Ni phases rich in nickel due to the abundance of Fe and Ni. Carbon promotes highly reducing atmosphere for the formation of nickel rich phases $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ type at the expense of optimal formation of a composite LFS/C. Nickel present in the structure of orthosilicate occupies the site of iron but the length of the Ni-O bonds is greater than the length of the Fe-O bonds which increases the volume of the unit cell. The increase in unit cell volume increases the flexibility of the structure suitable for the process of release and insertion of lithium ions and ionic conduction through the structure. Therefore the nickel enhances the load capacity of the ceramic.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Antecedentes

En general una batería recargable de iones de litio está formada por tres componentes básicos: un cátodo, un electrolito y un ánodo, como se ilustra en la Figura 1.

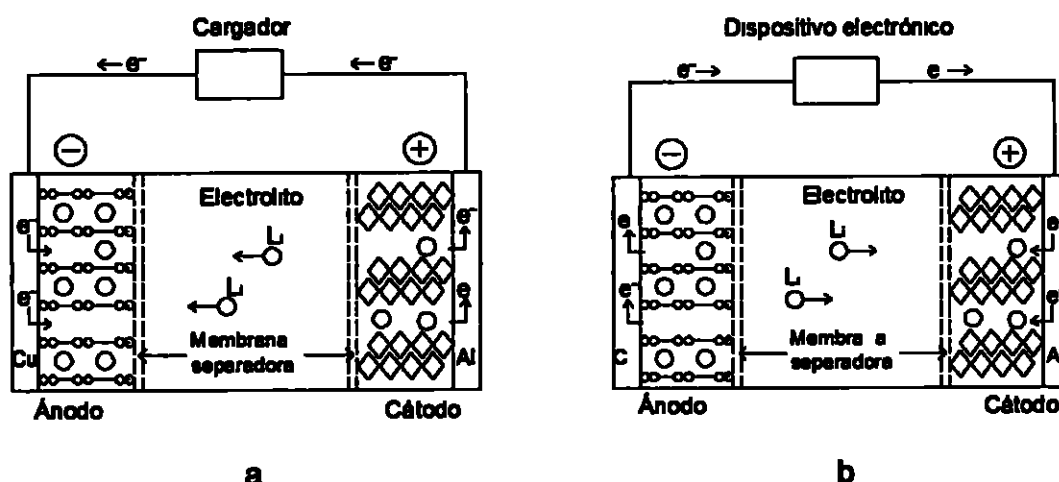


Fig 1 Esquema de una batería recargable a base de iones: a) proceso de carga de la batería; b) descarga de la batería (Nytén *et al* 2006; Goodenough & Park 2013).

Habitualmente (Goodenough & Park 2013), las baterías recargables de iones de litio se ensamblan en estado descargado, por lo que se requiere un proceso de carga para almacenar la energía eléctrica necesaria para su funcionamiento. Durante el proceso de carga (Fig. 1 a), la batería es conectada a un sistema eléctrico externo. La diferencia de potencial externo aplicado sobre la batería induce una reacción de oxidación en el cátodo, cuyo resultado es la producción de iones positivos y electrones. La diferencia de potencial aplicada

conduce los electrones liberados por el cátodo hacia un colector metálico generalmente aluminio (Al) por donde pasan a un circuito externo hacia otro colector metálico (Cu) El colector entrega los electrones al ánodo lo que induce una reducción Para mantener la neutralidad tanto del cátodo como del ánodo los iones positivos liberados en el material catódico –en las baterías de litio se liberan iones Li^+ viajan a través del electrolito (que no admite el paso de electrones) y se depositan en el ánodo

En el proceso de descarga (Fig 1 b) los electrones salen del ánodo pasan a través de la carga (cualquier dispositivo electrónico) y se insertan en el cátodo Esta vez los iones positivos regresan paulatinamente al cátodo según la exigencia de corriente por parte del dispositivo electrónico y la conductividad eléctrica del material catódico (Goodenough & Park 2013) Cuando todos los iones positivos están insertados en la estructura del cátodo la corriente cesa y la batería está totalmente descargada

De lo anterior se desprende que el cátodo es el material electroquímicamente activo encargado de liberar iones positivos durante la carga e insertarlo nuevamente a su estructura durante el proceso de descarga por lo que su desempeño electroquímico (capacidad de carga) y su estabilidad estructural (frente a los procesos de carga y descarga) es fundamental para la calidad y la vida media de la batería

El ánodo de las baterías de litio es generalmente grafito o un compuesto a base de carbono Se ha encontrado que un ion de litio puede ser acomodado y posteriormente liberado por seis átomos de carbono del grafito LiC_6 (Nytén

2006) lo que permite una capacidad de carga gravimétrica teórica de 372 mA h/g. Además, el grafito es estructuralmente muy estable y de bajo costo.

Otros materiales anódicos como LiAl, LiSn, LiSi y LiSb (Stern Dahl 2007) también son prometedores desde la perspectiva de la densidad de carga. Sin embargo, son estructuralmente inestables, lo que lleva al deterioro temprano de la batería.

El electrolito es una sustancia o compuesto que permite el flujo de los iones de litio liberados por el cátodo, pero impide el flujo de electrones. En la mayoría de las baterías recargables de iones de litio, los electrodos son materiales sólidos, por lo que se emplea un electrolito líquido para optimizar el contacto electrodo – electrolito. Actualmente se utilizan tres tipos de electrolitos: una sal de litio hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disociada en un solvente orgánico, un gel y los polímeros sólidos. Entre el electrolito y los electrodos hay una membrana permeable a los iones de litio que mantiene separados al ánodo y al cátodo para evitar cortocircuitos.

Inicialmente, el cátodo comercial fue un óxido de vanadio $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ (Stern Dahl 2007). A inicios de 1970 (Nytén 2006), los investigadores retomaron los trabajos de G. N. Lewis de 1912 sobre las propiedades físico-químicas del litio, como su bajo peso, radio iónico y el alto potencial negativo. Desde entonces, en 1970, el litio es uno de los elementos con mayor potencial energético para fabricar baterías de alta densidad de carga que respondan a las necesidades tecnológicas de nuestros tiempos.

La mayor solución a esta demanda ha recaído en baterías recargables de iones de litio tales como LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 (Dominko *et al* 2006 Liu & Tang 2008 Fergus 2010) Sin embargo con el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas para el consumo de casi todos los niveles socio-económicos se ha dado un incremento de computadoras portátiles teléfonos celulares y video juegos a una escala casi impensada Estos equipos han exigido el desarrollo de baterías recargables con cargas eléctricas de mayor duración más delgadas y livianas para satisfacer las necesidades cada vez más exigentes de los usuarios Esta situación ha encaminado los esfuerzos de la comunidad científica a buscar alternativas energéticas sostenibles de bajo costo y ecológicas de gran escala

Otra tecnología que se desarrolla en la actualidad con muchas expectativas es la de vehículos eléctricos Generalmente un automóvil necesita una batería con un voltaje aproximado de 12 V y una corriente estándar mínima de 60 A aunque durante el encendido emplea cientos de amperios en un periodo muy corto En la actualidad la mayoría de los vehículos emplean baterías de Pb ácido cuya densidad gravimétrica de energía eléctrica oscila entre 30 W h/kg y 50 W h/kg (Buchmann 2004) Sin embargo los compuestos usados como cátodos para las baterías de computadoras celulares y otros dispositivos de mano (LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4) poseen densidades gravimétricas de energía eléctrica en el orden de los 110 W h/kg 160 W h/kg (Buchmann 2004) lo que resulta prometedor para usos a gran escala Pero la obtención del litio y la fabricación de compuestos a base de litio son costosas

Buchmann (2004) reportó que en 2004 el costo de una batería de Pb-ácido oscilaba alrededor de U S \$ 4 20/V (4 20 dólares cada voltio) mientras que las baterías de ion de litio (específicamente LiCoO_2 y LiNiO_2) estaban cerca de U S \$ 13 90/V. Por ello se hacen grandes esfuerzos por mejorar el desempeño electroquímico y así reducir la masa de material catódico necesaria para cumplir con la demanda de alta corriente. Por ejemplo sería necesaria mucha masa de los compuestos actuales ya que no presentan una densidad de corriente lo suficientemente alta (corriente eléctrica por unidad de masa) para la rentabilidad. Además la capacidad de carga de estos compuestos de litio (especialmente en el LiMn_2O_4) decrece relativamente rápido con el uso debido a cambios estructurales asociados con la pérdida de oxígeno durante el proceso de carga ya que tanto el Co como el Mn han sido encontrados parcialmente disueltos en el electrolito (Fergus 2010). Es decir estos materiales no tienen las cualidades para suministrar la carga necesaria dentro de un marco costo-beneficio rentable y además mantener estables los procesos cíclicos de carga y descarga por largo tiempo exigidos por el uso continuo de un vehículo.

Por otro lado el LiCoO_2 que actualmente registra la mejor relación voltaje/capacidad de carga gravimétrica (Fergus 2010) es tóxico por la presencia del cobalto. Además el Co no es muy abundante y alcanzar la estequiometría del compuesto LiCoO_2 resulta difícil. Por lo tanto es un material catódico costoso (Liu & Tang 2008, Kim *et al* 2008, Deng *et al* 2009). Esto acarrea dificultades económicas y ecológicas en su uso como cátodos en baterías recargables de iones de litio de grandes dimensiones. El LiMn_2O_4 es

menos costoso por la abundancia de Mn (Kim *et al* 2008) pero tiene menor estabilidad estructural a altas tasas de corriente

En busca de nuevos materiales catódicos A K Padhi *et al* (1997) investigaron las propiedades del LiFePO_4 como un nuevo material para los cátodos de baterías recargables de iones de litio. Los resultados de los estudios realizados señalan que el LiFePO_4 posee una estructura ortorrómbica con fuertes enlaces P O que la hacen muy estable. Además, el compuesto no es tóxico y es de bajo costo, lo que lo hace ecológica y comercialmente atractivo.

Anton Nytén (2005) en su tesis de doctorado estudia a fondo dos compuestos a base de litio $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ que habían sido propuestos en 2001 (Sinsopanaporn *et al* 2010) pero no se había avanzado en su estudio hasta ese momento. Estos ortosilicatos poseen la misma estructura ortorrómbica del LiFePO_4 , pero los enlaces Si O son más estables que los enlaces P O. Además, pueden acomodar en su estructura los iones de los metales de transición, lo que mejora sus propiedades fisicoquímicas. Desde el punto de vista electroquímico, pueden aportar teóricamente hasta dos iones de litio durante los procesos de intercambio iónico, lo que duplicaría la corriente suministrada. En esa misma línea, se han estudiado (Islam *et al* 2011) otros ortosilicatos como el $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ y el $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4$.

De todos estos ortosilicatos tipo Li_2MSiO_4 (con M = Fe, Mn, Zn, Co y Cd) el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ha sido el más estudiado (Politaev *et al* 2007) por la abundancia natural (económica) y la no toxicidad del Fe y del Si (amigable con el ambiente). Desde el 2005 se están realizando estudios para determinar y mejorar las

propiedades físicas y químicas del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. La mayoría de los trabajos se enfocan en la técnica de síntesis para 1 obtener la mejor cristalinidad de la estructura y mejorar las características fisicoquímicas a través de la sustitución parcial del hierro con metales de transición (Mn Co Mg y Ni) y 2 lograr *compositos* LFS/C al recubrir con carbono para mejorar la conductividad eléctrica del material

Muchas ansias (como la sustitución del hierro por Mn) han sido estudiadas con profundidad. Sin embargo, sobre la sustitución parcial del hierro por níquel se ha reportado muy poco. Li *et al* (2009) reportaron que al sustituir parcialmente al hierro por 3 mol % de Ni ($\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{SiO}_4$) hay mejoras en las propiedades electroquímicas del ortosilicato y para 30 mol % de Ni se reporta un cambio estructural inducido por la presencia del níquel. Más allá del trabajo de Li *et al* (2009) no se ha avanzado mucho en estos estudios como para tener una panorámica clara sobre el efecto del níquel en las propiedades fisicoquímicas del LFS (ortosilicato de hierro y níquel) habida cuenta que la presencia del níquel en otros materiales catódicos –como en el $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Lin *et al* 2010) y en el $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (Fergus 2010) – ha mejorado significativamente las propiedades fisicoquímicas.

Consideramos que actualmente en el caso del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ aun hay temas abiertos e inconclusos que demandan más investigaciones por los pocos trabajos reportados sobre ellos a saber 1 la solubilidad del Ni en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y los efectos sobre la estructura y 2 la posibilidad de formar un material compuesto (*composito*) de $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ /C

1 2 Planteamiento del problema

La búsqueda de fuentes de energía a través de las baterías recargables de Li es un problema de actualidad cuya solución para aplicaciones de gran escala aun no se tiene. Varios son los compuestos a base de litio que han sido estudiados a profundidad. A pesar de ello, basados en la revisión bibliográfica reciente, consideramos que hay tópicos que aun están abiertos para la investigación, como el caso particular del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ dopado con Ni.

Estudios recientes (Cairns & Albertus 2010) indican que en las baterías níquel hidruro metálico (del tipo Ni MH) donde los iones son $(\text{OH})^-$, los cátodos son muy estables y por ende las baterías presentan larga vida. Por otro lado, en los materiales catódicos para las baterías a base de litio ocurre un deterioro estructural paulatino debido al proceso de inserción y extracción de iones. Inevitablemente, con cada ciclo de carga, las baterías absorben una cantidad menor de energía y van perdiendo progresivamente la capacidad de almacenar energía eléctrica (Goodenough & Park 2013). También se ha reportado (Viera 2003) que las baterías de níquel-cadmio aceptan hasta 1 500 ciclos de recarga y descarga con una capacidad de carga gravimétrica aceptable. Estas cualidades encontradas en los cátodos a base de Ni son prometedores si se piensa en equipos que exigen mayor duración, como los vehículos eléctricos.

En el caso específico del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$, se busca combinar las cualidades positivas del Fe y del Ni, como ocurrió con la combinación de Mn y Fe (en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$) donde la alta capacidad de carga del Mn y la buena estabilidad estructural aportada por el Fe mejoró las características físicas y

electroquímica del compuesto. Hasta donde tenemos conocimiento, salvo el reporte de Li *et al* (2009), se desconocen las características estructurales y electroquímicas del ortosilicato dopado con níquel para $x \leq 0.30$.

Queda claro que aun hay preguntas sin respuestas contundentes a saber: ¿entra el Ni como elemento sustituto del hierro en la estructura del ortosilicato? ¿hasta qué nivel de dopaje con Ni la estructura del ortosilicato es estable? ¿hay mejoras en las propiedades estructurales del LFS con la presencia del níquel? ¿Será que en la preparación del *composito* LFS/C (ortosilicato de hierro y níquel recubierto con carbono) se obtienen otros compuestos o fases? ¿es el desplazamiento en las líneas del difractograma observado por Li *et al* (2009) una nueva fase del compuesto LFS o son las líneas típicas de fases de impurezas?

Estas son preguntas a las que pretendemos dar respuestas con esta investigación.

1.3 Propuesta

En el presente trabajo proponemos sintetizar mediante una reacción de estado sólido asistido por molienda mecánica (ball milling en inglés) muestras de ortosilicatos de hierro y litio dopadas con níquel $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ (con $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) y su caracterización con difracción de RX, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y Magnetometría.

Se sintetizarán muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y recubiertas con carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$. La muestra LiFeSiO_4 ($x = 0$) se tomará como referencia para analizar el efecto del níquel y del carbón en el proceso de síntesis del ortosilicato y comparar los resultados obtenidos con los reportados en otros trabajos.

Los compuestos precursores serán $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (oxalato de hierro dihidratado), $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (acetato de níquel tetra hidratado) y Li_2SiO_3 (meta silicato de litio). Como fuente de carbono se usará sucrosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

A manera de hipótesis suponemos que el ortosilicato $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ es isoestructural con el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cuando los niveles de dopaje son inferiores al 30 mol %. Para estos niveles de sustitución del Fe por Ni, el compuesto mejora la estabilidad estructural característica del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y por ende el desempeño electroquímico. Sin embargo, sospechamos que la presencia del Ni y del carbono puede inducir la precipitación de fases de impureza que pueden competir con la formación del ortosilicato.

Generalmente, los estudios sobre los nuevos compuestos con potencial para ser usado como material catódico en las baterías de Li constan de dos etapas: 1) la síntesis y caracterización del compuesto (propiedades físicas) y 2) la construcción de la batería y la medición de las propiedades electroquímicas. En este trabajo nos enfocamos en la fase de síntesis y caracterización física, ya que es fundamental para determinar la estructura del LFS –en función del contenido de Níquel– toda vez que se ha comprobado que las propiedades electroquímicas están fuertemente ligadas a la estructura del compuesto. Además,

se investiga si el Níquel se incorpora en el sitio del hierro o favorece la formación de otras fases Las propiedades electroquímicas (especialmente las medidas de capacidad de carga) quedan para estudios posteriores

1 4 Objetivos

1 Preparar muestras del material catódico $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) vía una reacción de estado sólido asistida por molienda mecánica

1.1 Obtener un procedimiento de síntesis (tiempo de molienda y tratamiento térmico) que favorezca la formación con alta pureza de los ortosilicatos de hierro-litio $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y recubiertos con carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$

2 Caracterizar estructuralmente los ortosilicatos $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$

2.1 Determinar por difracción de rayos X la fase de cristalización de los LFS los valores de los parámetros de red el tamaño promedio de los cristalitos y el nivel de níquel en la estructura Además identificar posibles fases de impurezas

2.2 Caracterizar por espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) los compuestos de $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

2.3 Usar Microscopia Mössbauer de transmisión para determinar los grados de oxidación y coordinación del hierro así como las

distorsiones de su vecindad inducidas por el Ni dentro de la estructura del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ y el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$

3 Estudiar con magnetización de muestra vibrante (VSM) la naturaleza magnética del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

3.1 Establecer la magnetización M del LFS en función del campo magnético aplicado H

3.2 Analizar el comportamiento magnético de la muestra prístina al enfriarla con campo (FC) y sin campo magnético (ZFC)

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera en el capítulo 2 se presenta una revisión detallada de los trabajos más sobresalientes y recientes que se han reportado sobre caracterización y propuestas de mejoras a las propiedades físicas y electroquímicas del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cerámico con alto potencial para ser usados como material catódico en las baterías recargables de litio. Estas propiedades son estructuras cristalográficas en las que precipita el LFS el desempeño electroquímico (la capacidad de carga del ortosilicato) los efectos de la sustitución parcial del hierro por metales de transición el tamaño de grano y el efecto del recubrimiento con carbono sobre las propiedades electroquímicas y las fases de impureza comúnmente encontradas en la muestra final. Esta revisión servirá de marco de referencia para la propuesta metodológica (capítulo 3) y el análisis e interpretación de los resultados presentados en el capítulo 4.

En el capítulo 3 detallamos la metodología experimental empleada para 1 la síntesis de las muestras por reacción de estado sólido asistido por molienda en un molino planetario y 2 la caracterización. Se aborda de manera breve y

concisa los principios físicos de las técnicas de caracterización empleadas en esta investigación [Difracción de rayos X Espectroscopia Mössbauer de transmisión espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y magnetización] También se presenta la metodología para la preparación de las muestras en cada técnica y las condiciones para el registro de la información

Los resultados obtenidos son presentados y analizados en el capítulo 4 La muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (sin dopaje y sin recubrimiento con carbono) se toma como referencia para analizar el efecto del níquel sobre la estabilidad estructural del ortosilicato También nos servirá de referencia para estudiar el efecto del níquel y del carbono en la formación de las distintas fases de impurezas que se puedan formar

Las conclusiones más importantes se resumen en el capítulo 5 y finalmente presentamos algunas recomendaciones que consideramos importantes tomar en cuenta para trabajos futuros En el anexo A se aborda el principio físico de la magnetometría de muestra vibrante y en el anexo B presentamos toda la información cristalográfica importante obtenida de los refinamientos Rietveld

Capítulo 2 Revisión de la literatura

El ortosilicato de hierro y litio ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) es uno de los materiales a base de Litio con alto potencial para ser usados como material catódico en las baterías recargables de ion de litio por el bajo costo de producción la baja toxicidad y la duración del material en condiciones aceptables

En general el desempeño electroquímico (la capacidad de carga) de este compuesto está fuertemente ligado a las características físicas a saber las estructuras cristalográficas en las que precipita el tamaño de grano los efectos de la sustitución parcial del hierro por elementos de transición (sobre la estructura cristalográfica) y el recubrimiento con carbono

En los párrafos que siguen revisamos estos puntos basados en los resultados recientes reportados por diversas fuentes primarias

2.1 Estructura cristalográfica del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Se ha demostrado experimentalmente (Thomas *et al* 2010) que la estructura cristalina del material catódico en las baterías de litio debe permitir los procesos cíclicos de extracción e inserción de los iones de litio con relativa facilidad. Es decir la capacidad del ortosilicato para liberar y acomodar los iones de litio se debe a modificaciones estructurales cíclicas (Nyten *et al* 2006) lo que exige buena estabilidad estructural para garantizar la vida media del material catódico. Por tal razón la estructura de los materiales catódicos a base de litio ha sido tema central de muchos estudios

En el caso especial del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Nytén *et al.* (2005) propusieron una estructura ortorrómbica basada en las características del $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [estructura ortorrómbica $\text{Pmn}2_1$ con parámetros de red $a = 10.3290(3) \text{ \AA}$, $b = 6.0065(2) \text{ \AA}$, $c = 4.6908(2) \text{ \AA}$, $V = 291.02(1) \text{ \AA}^3$]. Sin embargo, dos picos (el primero entre 31° y 32° y el segundo entre 62° y 63°), Figura 2.a, no son indexados con la estructura ortorrómbica del Li_3PO_4 y fueron reportados como una fase desconocida (Nytén *et al.*, 2005).

Las mismas líneas desconocidas también fueron encontradas por Guo *et al.* (2010) y las identifica como Li_4SiO_4 . Por otro lado, Peng *et al.* (2009), sintetiza muestras de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ a 700°C por 20 h en flujo de Ar; ajusta el difractograma con $\text{Pmn}2_1$ y asocia la línea en $2\theta = 32^\circ$ con una fase de impureza $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (Figura 2.b)

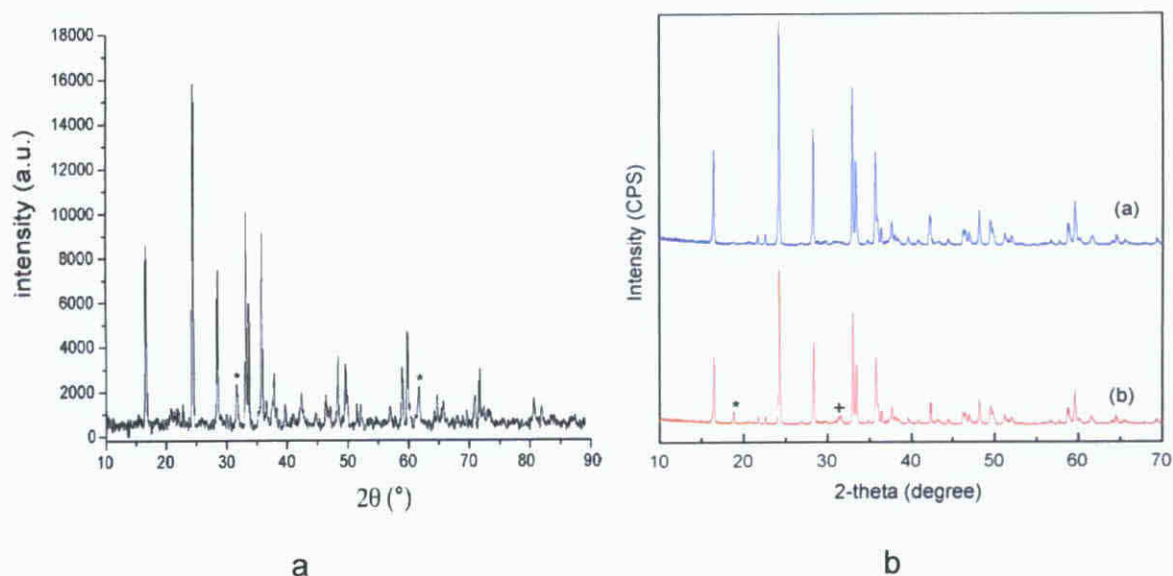


Fig. 2. Difractogramas del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ según: a) Nytén *et al.* (2005) (* es una fase no identificada) y b) Peng *et al.* (2009) (* es Li_2SiO_3 y + es $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$).

La presencia insistente de estas líneas de difracción (cerca de 32 y 62) y la diversidad en la interpretación de las fases responsables de las mismas lleva a los investigadores a suponer la existencia de polimorfismos en la cristalización del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ que hasta la fecha sólo había sido indexada con la estructura ortorrómbica $\text{Pmn}2_1$. Para indexar las líneas en las zonas 31 32 y 62 63 observadas en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Nishimura *et al* (2008) proponen el modelo de una estructura monoclinica $\text{P}2_1$ logrando mejores refinamientos

La idea de polimorfismos en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ se asienta con los estudios en los ortosilicatos $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{CdSiO}_4$ donde se ha comprobado la existencia de polimorfos estructurales ($\text{Pmn}2_1$, $\text{P}2_1/n$, $\text{Pbn}2_1$ y Pmnb). Los investigadores (Dominko *et al* 2009, Politaev *et al* 2007, Islam *et al* 2011) conjeturan que los polimorfismos pueden estar asociados a la técnica de síntesis y a la temperatura de calcinación principalmente. Esto fue comprobado por Mali *et al* (2011) y Sinsopanaporn *et al* (2010) quienes reportaron que la formación de una determinada estructura está fuertemente ligada a la temperatura de calcinado. Se encontró que si se parte de la mezcla de los compuestos precursores en las proporciones indicadas entre 150 °C y 550 °C se favorece la formación de la fase ortorrómbica $\text{Pmn}2_1$ conocida como fase de baja temperatura. Entre 600 °C y 800 °C precipita la fase monoclinica $\text{P}2_1/n$ (Yabuuchi *et al* 2011) y para temperaturas superiores a 800 °C se presenta la fase ortorrómbica del grupo espacial Pmnb .

En el proceso inverso (enfriado) se mantiene un patrón similar aunque las temperaturas de transición varían un poco. Al enfriar la fase Pmnb se mantiene

hasta los 724 °C, entre 724 °C y 453 °C se encuentra la fase $P2_1/n$, mientras que por debajo de 453 °C se cristaliza en la fase $Pmn2_1$.

En el general, la estructura cristalográfica de los ortosilicatos Li_2MSiO_4 ($M = Fe, Mn, Co, Zn$ y Cd) se forma por la unión de los tetraedros $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$, MO_4 y SiO_4 . La parte rígida del compuesto es el $(MSiO_4)^{2-}$ (Politaev *et al.*, 2007) a la que se unen dos iones de litio (Li^{1+}) en sitios tetraédricos que, teóricamente, deben ser de fácil remoción e inserción durante los procesos de carga y descarga, respectivamente.

En la Figura 3, tomada del trabajo de Boulineau *et al.* (2010), puede verse que si se toma como referencia el poliedro FeO_4 (analizamos puntualmente el caso del Li_2FeSiO_4 por ser el ortosilicato de estudio en este trabajo) cada ion de oxígeno de los vértices del sitio está químicamente unido a dos iones de litio [$Li(1)$ y $Li(2)$] y a un ion de silicio Si (Boulineau *et al.*, 2010; Sirisopanaporn *et al.*, 2011). Si nos ubicamos en el sitio SiO_4 , cada ion de oxígeno del tetraedro mantiene enlaces iónicos con dos litios [$Li(1)$ y $Li(2)$] y con un ion de hierro Fe . El mismo análisis puede seguirse con los sitios $Li(1)O_4$ y $Li(2)O_4$.

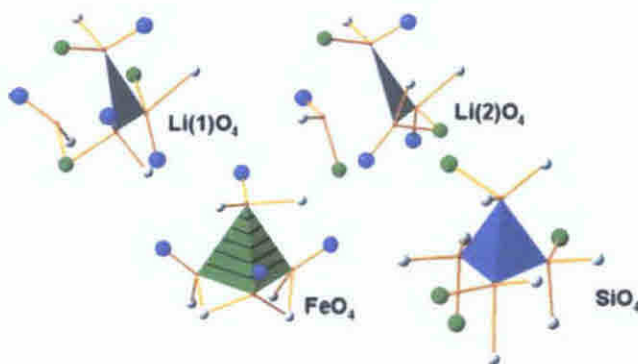


Fig. 3. Sitios tetraédricos $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$, FeO_4 y SiO_4 (Boulineau *et al.*, 2010).

La principal diferencia entre las tres estructuras (Pmnb, $P2_1/n$ y $Pmn2_1$) está en el ambiente local del ion de hierro Fe^{2+} (dimensiones y geometría del tetraedro FeO_4), en la forma en que se unen los sitios tetraédricos $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$, FeO_4 y SiO_4 y en la orientación de los mismos respecto a la dirección [001] (Sirisopanaporn *et al.*, 2011; Lv *et al.*, 2011).

La fase ortorrómbica Pmnb (Figura 4) consiste de cadenas de tetraedros $Li(1)O_4$ y $Li(2)O_4$ a lo largo de la dirección [100] unidas por cadenas de tetraedros FeO_4 - SiO_4 , con orientaciones opuestas entre sí, también orientadas en la dirección [100] (Boulineau *et al.*, 2010). Cada tetraedro FeO_4 está unido a los poliedros $Li(1)O_4$ y $Li(2)O_4$ a través de dos de las aristas. A su vez, los sitios $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$ y FeO_4 están unidos al tetraedro SiO_4 por los vértices, donde comparten un átomo de oxígeno fuertemente unido por enlaces Si-O.

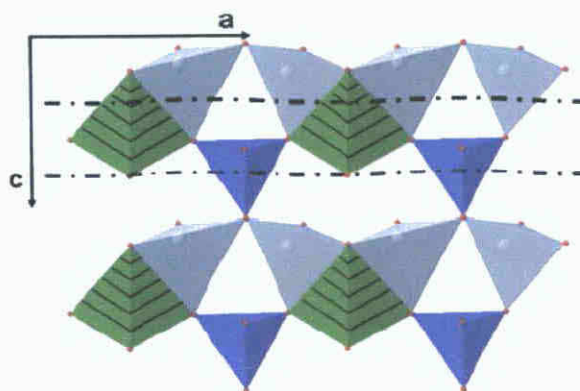


Fig. 4. Estructura ortorrómbica Pmnb del Li_2FeSiO_4 (Boulineau *et al.*, 2010). Referencia de colores: Li: gris, Fe: verde con rayas y Si: azul (tetraedro más pequeño). Los puntos en los vértices son átomos de oxígeno.

Los tetraedros SiO_4 tienen dimensiones menores debido a los fuertes enlaces covalentes Si-O, mientras que los sitios $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$ y FeO_4 tienen

enlaces iónicos menos fuertes y por lo tanto, tienen dimensiones mayores muy parecidas entre sí, ya que comparten aristas.

Para los iones de Litio hay continuidad (trayectoria de desplazamiento) en las direcciones $[100]$ y $[010]$, pero no en la dirección $[001]$ por la presencia de los tetraedros SiO_4 .

En la fase monoclinica $P2_1/n$ (Figura 5) cada sitio FeO_4 está unido a uno de los sitios LiO_4 por una de las aristas. El otro tetraedro LiO_4 está unido químicamente con los demás sitios únicamente por los iones de oxígeno de los vértices. La forma monoclinica ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) de la estructura se debe principalmente a la unión del sitio FeO_4 con sólo uno de los sitios LiO_4 .

En la Figura 5, se muestra (con la línea en trazos) la dirección de las cadenas LiO_4 por donde se movilizan los iones de litio durante los procesos de carga y descarga.

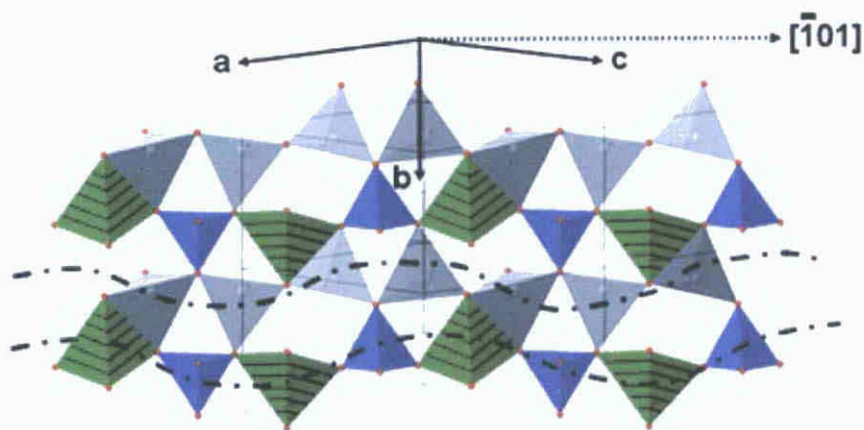


Fig. 5. Estructura monoclinica $P2_1/n$ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (Boulineau *et al.*, 2010). Referencia de colores: Li: gris, Fe: verde con rayas y Si: azul (tetraedro más pequeño). Los puntos son átomos de oxígeno.

En la fase ortorrómbica $Pmn2_1$ los sitios $Li(1)O_4$, $Li(2)O_4$, FeO_4 y SiO_4 están unidos solamente por los átomos de oxígenos de los vértices, Figura 6. No hay aristas compartidas, por lo tanto es una estructura donde los tetraedros son más libres entre sí

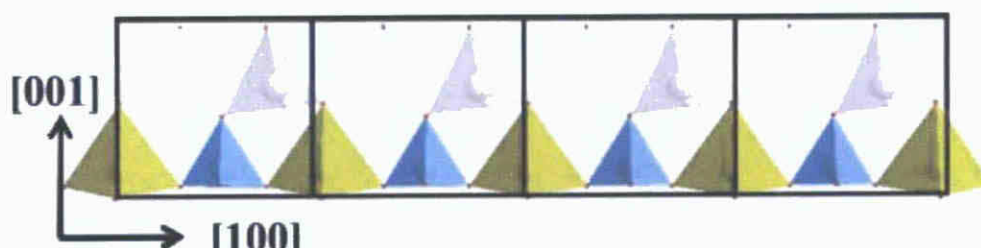


Fig. 6. Estructura ortorrómbica $Pmn2_1$ del Li_2FeSiO_4 (Mali *et al.*, 2011). Los tetraedros superiores son los sitios $Li(1)O_4$ y $Li(2)O_4$. En la fila inferior, los sitios FeO_4 (mayor) y SiO_4 (menor), están alternados.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de red de las estructuras ortorrómbicas ($Pmnb$ y $Pmn2_1$) y monoclinicas ($P2_1/n$) reportados en diversos trabajos para el Li_2FeSiO_4 . Los demás ortosilicatos Li_2MSiO_4 ($M = Mn, Co, Zn$ y Cd) también precipitan en las tres fases estructurales, según la temperatura de calcinación (Politaev *et al.*, 2007), y los parámetros de red son muy cercanos a los presentados en la Tabla 1.

La forma en que se unen los sitios LiO_4 al FeO_4 , analizada en los párrafos precedentes, genera diferencias marcadas en las dimensiones de los enlaces $Li-O$ y $Fe-O$ y esto se refleja en la geometría del sitio FeO_4 en las tres estructuras de cristalización del Li_2FeSiO_4 . Los fuertes enlaces $Si-O$ casi no sufren modificaciones entre una estructura y otra (Zhong *et al.*, 2010).

Tabla 1 Parámetros de red de las tres estructuras reportados en la literatura para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Grupo espacial	Parámetros de red				Referencia
	a/ Å	b/ Å	c/ Å	β°	
Pmnb	6 28554	10 65946	5 03683	90 0	(a)
	6 2853(5)	10 6592(8)	5 0367(4)	90 0	(b)
P2 ₁ /n	8 237	5 012	8 256	99 11	(c)
	8 2253(5)	5 0220(1)	8 2381(4)	99 230(2)	(b)
	8 228981	5 02002	8 23335	99 2027	(d)
	8 231(2)	5 0216(1)	8 2316(2)	99 27(1)	(a)
	8 2349	5 0234	8 2436	99 150	(e)
Pmn2 ₁	6 2661(5)	5 3295(5)	5 0148(4)	90 00	(f)
	6 2695(5)	5 3454(6)	4 9624(4)	90 00	(a)
	6 271(1)	5 338(1)	4 9607(9)	90 00	(g)
	6 267(4)	5 335(2)	4 965(3)	90 00	(h)
	6 278(1)	5 351(1)	4 972(1)	90 00	(i)

a (Sinsopanaporn *et al* 2011) b (Sinsopanaporn *et al* 2010) c (Muraliganth *et al* 2010) d (Nishimura *et al* 2008) e (Lv *et al* 2011) f (Nytén *et al* 2005) g (Dominko *et al* 2006) h (Mali *et al* 2011) i (Yabuuchi *et al* 2011)

Las variaciones estructurales del ortosilicato entre los tres grupos espaciales han sido ampliamente estudiadas con espectroscopia Mössbauer. En la Tabla 2 se presentan los valores de los parámetros Mössbauer reportados en la literatura para los tres grupos espaciales de cristalización del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Las diferencias en los momentos del centroide (CS) de cada grupo espacial reflejan ligeras diferencias en los niveles de energía en el núcleo del Fe^{2+} . Mientras que las diferencias entre los desdoblamientos cuadrupolares se debe a la diferencia media de la longitud de los enlaces Fe-O de los sitios

tetraédricos. Estas diferencias son inducidas por las distorsiones y la orientación relativa de los tetraedros vecinos SiO_4 y LiO_4 en cada grupo espacial (Sinsopanaporn *et al* 2010)

Tabla 2 Parámetros Mössbauer del doblete típico del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ reportados en la literatura

Grupo espacial	CS/mm/s		QS/mm/s	
$\text{Pmn}2_1$	0 979(3) ^b	0 980(4) ^d	2 641(4) ^b	2 651(8) ^d
$\text{P}2_1/\text{n}$	0 956(2) ^b	0 96(1) ^c	2 369(1) ^b	2 44(1) ^c
Pmnb	0 938(1) ^a	0 94(1) ^b	2 23(1) ^a	2 248(2) ^b

a (Sinsopanaporn *et al* 2010) b (Mali *et al* 2011) c (Nyten *et al* 2006)
d (Dominko *et al* 2008)

2.2 Desempeño electroquímico

Una de las características más importantes de los materiales catódicos en las baterías recargables es su desempeño electroquímico (la capacidad de carga gravimétrica). La capacidad de carga se define como la corriente (en mA) que suministra un gramo de material en una hora (mA h/g).

La capacidad de carga gravimétrica teórica Q de un material catódico se calcula con la ecuación de Faraday

$$Q = \frac{nF}{M} \quad (1)$$

donde n es el número de iones de litio que cada celda unitaria es capaz de liberar e insertar a su estructura. F es la constante de Faraday (cantidad de

carga eléctrica en un mol de electrones) y M es la masa molar del material catódico

$$Q = n \frac{96\,472\,44 \frac{C}{mol}}{(M \frac{g}{mol})} \quad (2)$$

$$Q = n \frac{96\,472\,44}{M} \frac{A}{g} s \quad (3)$$

para tener las unidades de mA h/g se introducen las unidades correspondientes (1A = 1 000 mA y 1h = 3600 s) Con esto se obtiene que la capacidad de carga gravimétrica teórica es

$$Q = n \frac{26\,797\,9}{M} \frac{mA\,h}{g} \quad (4)$$

La capacidad de carga teórica del Li_2FeSiO_4 (con una masa molar de $M = 161\,808\,g/mol$) fue calculada inicialmente en 332 mA h/g bajo la hipótesis de que se podían liberar dos iones de Li^+ ($n = 2$) al pasar de Fe^{2+}/Fe^3 y Fe^{3+}/Fe^{4+} . Sin embargo los resultados experimentales indican valores cercanos a 140 mA h/g (Nytén 2005) lo que deja en evidencia que sólo un ión de litio es removido estructuralmente durante la oxidación del Fe^2 en Fe^3 .

Basados en el modelo de un solo ion de litio de intercambio el valor teórico de la capacidad de carga teórica queda en 166 mA h/g. El valor experimental menor al teórico es atribuido a la baja conductividad eléctrica del cerámico (Nytén 2005).

A pesar de que no se obtienen los dos iones de intercambio experimentalmente y la conductividad eléctrica es baja el compuesto presenta alta estabilidad estructural en la capacidad de carga durante los procesos cíclicos de carga y descarga relacionada posiblemente a la estabilidad estructural que proporcionan los fuertes enlaces Si O (Nyten *et al* 2006 Peng *et al* 2009 Deng *et al* 2009)

El silicato de litio-manganeso $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ teóricamente puede donar dos iones de Li durante las oxidaciones $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ por lo tanto su capacidad de carga teórica es 333 mA h/g (si ocurren los dos procesos) Pero los resultados señalan un valor inferior al esperado La capacidad de carga inicial del $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ oscila alrededor de 256 mA h/g (aproximadamente 1.5 Li^+ por fórmula unitaria) y después de unos pocos ciclos de carga y descarga la capacidad de carga cae a niveles muy bajos (Liu *et al* 2009) Estos resultados indican que en el $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ocurre algo semejante a lo observado en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ pues no se obtiene la capacidad de carga calculada quizás por la baja conductividad eléctrica del compuesto o por que no se liberan totalmente los dos iones de litio Además la curva de capacidad de carga vs ciclos de carga y descarga del $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ no presenta estabilidad contrario a lo que ocurre en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (Liu *et al* 2009) lo que implica cierta fragilidad estructural inducida por el manganeso

Otro ortosilicato que ha sido estudiado aunque muy poco es el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ Quizá el poco interés radica en que el $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ presenta una capacidad de carga muy baja Durante los primeros ciclos de carga y descarga

la capacidad de carga cae abruptamente desde aproximadamente 180 mA h/g a cerca de 40 mA h/g (Islam *et al* 2011) aunque se observa buena estabilidad estructural debida posiblemente al cobalto

La pérdida en la capacidad de carga de los ortosilicatos frente a los procesos de carga y descarga hizo suponer problemas puramente estructurales. En esta línea Liu *et al* (2009) y Deng *et al* (2009) determinaron que la pérdida en la capacidad de retener la carga del $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ puede deberse a cambios estructurales significativos durante los ciclos continuos de carga y descarga. Aparentemente según las medidas de difracción de rayos X la estructura ortorrómbica $\text{Pmn}2_1$ del $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ se degrada progresivamente con los ciclos de uso hasta convertirse en un compuesto amorfo (Deng *et al* 2009 Liu *et al* 2009)

Otros resultados experimentales y simulaciones realizadas sobre el ortosilicato tipo Li_2MSiO_4 han confirmado que el desempeño electroquímico (la capacidad de carga) del ortosilicato está fuertemente ligada a la estructura cristalográfica. Zhong *et al* (2010) encontraron que la energía total de la celda unitaria de la fase monoclinica $\text{P}2_1/\text{n}$ (en $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$) es mayor que la energía total de la celda en la fase ortorrómbica de baja temperatura $\text{Pmn}2_1$. Esto significa que la fase $\text{P}2_1/\text{n}$ tiene una estabilidad estructural menor (a mayor energía menor estabilidad) que la fase $\text{Pmn}2_1$ y por lo tanto presenta una mayor *flexibilidad estructural* para absorber los cambios de volumen durante la extracción inserción de iones de litio y facilitar el tránsito de los iones de litio.

La estabilidad estructural varía aun dentro de un mismo tipo de estructura segun el tratamiento térmico de cada muestra como fue confirmado por Li ming Li *et al* (2009) Estos investigadores sintetizaron muestras de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ /C via una reacción de estado sólido calcinadas a 600 °C 650 °C 700 °C y 750 °C durante 10 h Si bien Li ming Li y su grupo indexaron todas las muestras con la fase $\text{Pmn}2_1$ las pruebas electroquímicas indican que la muestra calcinada a 650 °C presenta la capacidad de carga más alta y más estable frente a los procesos de carga y descarga

Basados en los resultados de Zhong *et al* (2010) y de Li ming *et al* (2009) podemos *inferir* que a pesar de que las muestras presentan la misma estructura las diferentes temperaturas de calcinación formaron estructuras con distintas capacidades para conducir los iones de litio. Aparentemente cerca de los 650 °C la estructura obtiene la máxima flexibilidad estructural y por consiguiente permite una mejor liberación e inserción de los iones de litio y la conducción de iones a través de la estructura lo que se reflejan en una mejor capacidad de carga. Esa flexibilidad también garantiza una mayor vida del material catódico frente a los ciclos de carga y descarga.

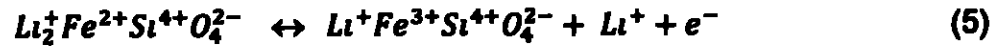
2.3 Propuestas de mejoramiento del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ como material catódico

2.3.1 Sustitución parcial del Fe

La sustitución parcial del metal de transición M en los ortosilicatos catódicos Li_2MSiO_4 (M = Fe Mn Co Mg Cd) se hace con tres intenciones a

saber 1 aumentar la cantidad de iones de Li que pueden ser liberados e insertados en la estructura cristalina 2 modificar los parámetros de red de la celda unitaria para mejorar la conducción de los iones de litio a través de la estructura (mayor conductividad eléctrica del material) y 3 modificar el ancho de la banda prohibida (E_G) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esto permite alcanzar voltajes cercanos al voltaje Li^+/Li y por ende almacenar mayor cantidad de energía (Goodenough & Park 2013)

Se ha encontrado experimentalmente (Nytén 2005) que el silicato Li_2FeSiO_4 sólo puede liberar un ion Li durante la reducción del hierro de Fe^{2+} a Fe^{3+} como se ilustra en la ecuación



Ahora si se tiene un metal de transición M con grados de oxidación superior a tres (como 4+ por ejemplo) es posible sustituir parcialmente al hierro por este metal M (sin causar cambios estructurales) para lograr un incremento en la cantidad de iones de Litio liberados durante el proceso de reducción. Esto se explica en las líneas que siguen

Si se dan dos procesos de reducción en los que el hierro pasa de Fe^{2+} a Fe^{3+} mientras que el elemento dopante M pasa de M^{2+} a M^{3+} y luego de M^{3+} a M^{4+} se tiene



donde n es la cantidad de Litio que queda en el ortosilicato delitado ($Li_n^+Fe_{1-x}^{3+}M_x^{4+}Si^{4+}O_4^{2-}$) y a es la cantidad de iones Li^+ liberados durante el proceso

Al balancear las cargas en la fórmula del ortosilicato delitiado del miembro derecho se encuentra que

$$n + 3(1 - x) + 4x + 4 - 8 = 0$$

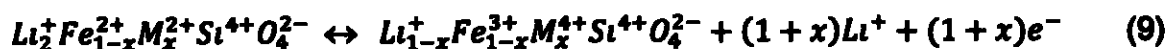
$$n = 1 - x \quad (7)$$

Por otro lado antes de liberar los iones de Li el silicato tenía dos iones de Li (fórmula del lado izquierdo) y después de liberar los iones de Litio le quedan $1 - x$. De aquí se desprende que la cantidad a de iones liberados es

$$a = 2 - (1 - x)$$

$$a = 1 + x \quad (8)$$

Los resultados se resumen en la fórmula final



Es decir que la sustitución parcial del Fe por un metal de transición M que posea un grado de reducción mayor que 3 teóricamente puede generar un aumento $1 + x$ en la densidad de iones de Li (capacidad de carga del material catódico) y por ende en la cantidad de electrones

En esta línea se han realizado vanas investigaciones sobre la sustitución parcial del Fe por Mn, Mg y Ni ($Li_2Fe_{1-x}M_xSiO_4/C$ con $M = Mn, Mg, Ni$) siendo el más estudiado el $Li_2Fe_{1-x}Mn_xSiO_4/C$ debido a las buenas propiedades electroquímicas del Li_2MnSiO_4 (Deng *et al.* 2009) y la estabilidad estructural del Li_2FeSiO_4 (Guo *et al.* 2009). Deng *et al.* (2009) sintetizaron y caracterizaron muestras de $Li_2Fe_{1-x}Mn_xSiO_4/C$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) y las medidas de DRX indican que las posiciones de los picos característicos del Li_2FeSiO_4 no cambian

a pesar de sustituir totalmente el Fe por Mn lo que sugiere que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y el $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ son isoestructurales

En el mismo estudio se encontró que al dopar con Mn la capacidad de carga aumenta y tiene su valor máximo cuando $0.5 \leq x \leq 0.7$. Además la gráfica de capacidad de carga vs el número de ciclos presenta buena estabilidad (larga vida del material). Sin embargo para niveles de dopaje superiores a 0.7 la estabilidad cíclica decae debido al efecto dominante del Mn frente al Fe. Estas medidas evidencian que tanto el Fe como el Mn participan activamente en la capacidad de carga del ortosilicato y en la estabilidad estructural frente a los procesos cíclicos de carga y descarga (Deng *et al* 2009).

S. Zhang *et al* (2010) reportaron que al sustituir 3 mol % del hierro por magnesio ($\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_4$) hay mejoras en el coeficiente de difusión de los iones de litio dentro del compuesto y en la capacidad de carga del silicato sin afectar la estructura ortorrómbica. En el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ el coeficiente de difusión fue $6.50 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ mientras que para el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_4$ se obtuvo un coeficiente de difusión aproximado de $1.69 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Estas cifras indican que hubo modificaciones significativas en la banda prohibida del ortosilicato dopado con Mg respecto al compuesto sin dopar.

En el mismo trabajo (Zhang *et al* 2010) se encontró que las capacidades de carga respectivas fueron 151.1 mA h/g y 153.2 mA h/g para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{SiO}_4$ respectivamente siendo la curva de capacidad de carga vs número de ciclos ligeramente más estable en el segundo respecto al primero. Este grupo de investigadores atribuyen las mejoras en la estabilidad estructural

al hecho de que el Mg^{2+} no sufre cambios de oxidación reducción durante los intercambios de iones como ocurre con el hierro Fe^{2+} que es oxidado a Fe^{3+} (cuando pierde un ion Litio Li^{+}) y el Fe^{3+} que es reducido a Fe^{2+} (cuando recibe el ion litio Li^{+})

Li ming *et al* (2009) estudiaron el efecto del níquel en el desempeño electroquímico del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$) Las medidas de la capacidad de carga indican que el silicato $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4/\text{C}$ posee las mejores propiedades electroquímicas con 155 mA h/g mientras que la muestra sin dopaje presenta una capacidad de carga menor 136 mA h/g. Nuevamente los autores atribuyen los cambios al efecto estabilizador del Ni en la estructura cuando la cantidad de dopaje es inferior a 10 mol %

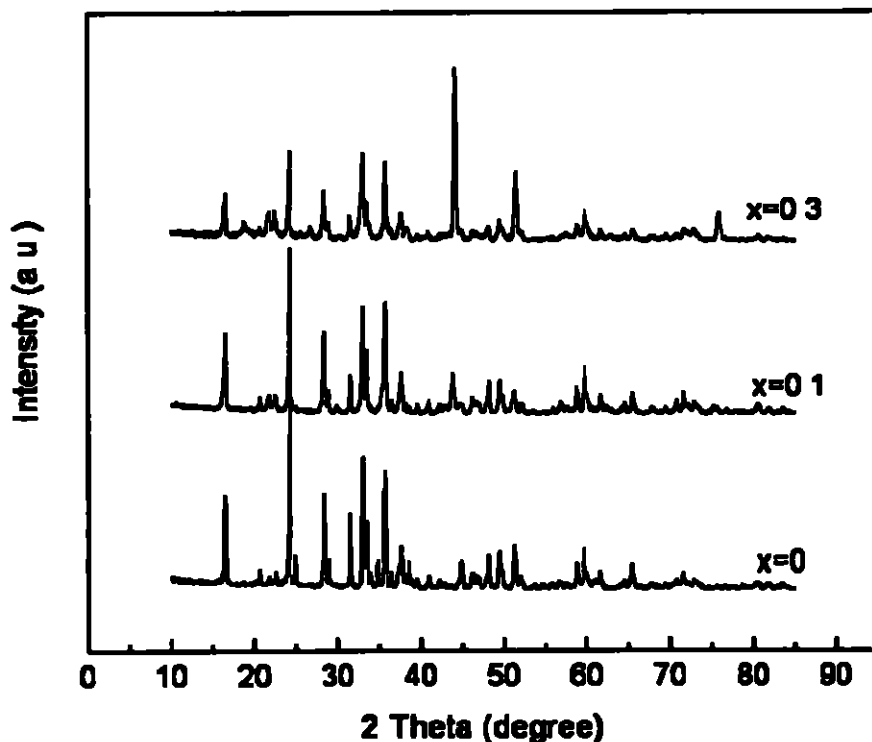


Fig 7 Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ sintetizadas por Li ming Li *et al* (2009)

Las modificaciones estructurales inducidas por el Ni se reflejó en una mayor conductividad eléctrica. Encontraron que el coeficiente de difusión del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ es $1.38 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mientras que para el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4/\text{C}$ se obtuvo $3.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Li *et al.* 2009). Para 30 mol % de dopaje reportan que hubo desplazamiento de las líneas de máxima intensidad en el difractograma de DRX. Figura 7. La línea de máxima intensidad en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ($x = 0$) se ubica en $2\theta \approx 24^\circ$ pero en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4/\text{C}$ la línea más intensa está en $2\theta \approx 44^\circ$ lo que es interpretado por Li *et al.* (2009) como aparentes cambios estructurales en el ortosilicato.

La presencia del níquel ha mejorado la conductividad eléctrica en otros materiales catódicos que no son de la familia de los ortosilicatos tipo Li_2MSiO_4 que estamos estudiando pero que son de mucho interés en el desarrollo de las baterías de litio. En esta línea Yuan Lin *et al.* (2010) sintetizaron el $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ y los resultados indican que se trata de una espinela $\text{Fd}3\text{m}$ con una capacidad de carga inicial aproximada de 120 mA h/g. A pesar de la baja capacidad de carga el compuesto presenta una alta estabilidad estructural ya que decae muy lentamente durante los ciclos de carga y descarga. Se encontró que después de 1 000 ciclos aun conserva una capacidad de carga aproximada de 85 mA h/g (Lin *et al.* 2010). Por otro lado Ge *et al.* (2010) reportaron que la conductividad eléctrica del LiFePO_4/C fue aproximadamente $8.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ mientras que el LiFePO_4/C dopado con Ni presentó una conductividad superior.

cercana a $2.1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$. Además la capacidad de carga sólo pierde alrededor de 7 % de su valor inicial después de 7 200 ciclos.

Otros investigadores consideran que la conductividad eléctrica (ligada a la estructura) del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ se puede mejorar creando vacancias de litio. En esta línea de investigación Huang *et al* (2012) sintetizaron el $\text{Li}_{1.95}\text{FeSiO}_4$, un ortosilicato con vacancias de litio para mejorar la movilidad de los iones Li^{1+} durante los procesos de carga y descarga. Los resultados indican que las vacancias de litio mejoran la capacidad de carga en aproximadamente 7 mol %.

2.3.2 Recubrimiento con carbono

Todos los resultados indican que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ posee una conductividad eléctrica muy baja, lo que dificulta el transporte de los iones de litio a nivel de grano. Por ello se han realizado esfuerzos para mejorar las propiedades eléctricas de este material catódico.

Uno de los primeros intentos por mejorar la conductividad eléctrica se hizo a nivel extra granular al recubrir el ortosilicato con carbono. Liu *et al* (2009) y Guo *et al* (2009) estudiaron el efecto del recubrimiento con carbono sobre el $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ y el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ respectivamente. En el estudio sobre el $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ la muestra sin recubrimiento presentó una capacidad de carga de 168 mA h/g (un ion Li por fórmula) durante el primer ciclo, mientras que la muestra recubierta con carbono dio una capacidad de carga inicial de 256 mA h/g, lo que equivale a 1.54 iones de Li^{+} por fórmula (Liu *et al* 2009).

Por su parte, Guo *et al.* (2009) encontraron que el carbono no participa activamente en la reacción química para la formación del ortosilicato, pero si inhibe el crecimiento de los granos. Además, encontraron que la sucrosa, como fuente de carbono, inhibe más el crecimiento de los granos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ respecto al carbón negro. La capacidad de carga del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ varió de 85.9 mA·h/g a 144.8 mA·h/g, cuando el porcentaje de carbono se incrementó de 5.4 mol % a 14.5 mol %, respectivamente (Guo *et al.*, 2009). Aparentemente, la disminución del tamaño de grano, inducido por la presencia del carbono, favorece la difusión de iones de Li^+ entre granos con una consecuente mejora en la capacidad de carga del compuesto. Esto se debe a que las partículas nanométricas ofrecen una distancia más corta para la difusión de los iones de litio. Además, las partículas nanométricas y porosas presentan mayor superficie lo que favorece que los granos internos aporten a la capacidad de carga de la muestra total, a medida que los ciclos de carga y descarga aumentan (Fan *et al.*, 2010).

Otros investigadores (Gao *et al.*, 2013), (Dominko *et al.*, 2006), (Zhang *et al.*, 2010), sugieren que las partículas de carbono no sólo favorecen la formación homogénea de granos pequeños y más porosos, sino que también forman conexiones eléctricas entre las partículas activas del ortosilicato y así se mejoran las propiedades electroquímicas del compuesto.

La incorporación de carbono en la síntesis del ortosilicato ha probado mejoras en la conductividad eléctrica. Pero, también se ha reportado que se forman fases de impurezas (Gao *et al.*, 2013).

Las impurezas varían entre los distintos investigadores y aparentemente son sensibles a las técnicas de síntesis. En la Tabla 3 recogemos las fases de impurezas más comunes reportadas en diversos trabajos sobre $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. Una de las fases presentes en la muestra final, aun sin recubrir con carbono, es el metasilicato de litio (Li_2SiO_3) que muchas veces es usado como uno de los precursores (fuente de litio). La magnetita (Fe_3O_4) también es común en la mayoría de los reportes.

Tabla 3 Fases de impurezas reportadas en la literatura reciente

Impureza	Referencia
Li_2SiO_3	(a b c i)
Fe_3O_4	(c d e)
Fe_{1-x}O	(f)
Li_2CO_3	(g h f)
$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	(i)
$\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$	(i)

a (Yan *et al* 2012) b (Dominko *et al* 2009) c (Guo *et al* 2009)
d (Muraliganth *et al* 2010) e (Yabuuchi *et al* 2011) f (Nyten *et al* 2006)
g (Ensling *et al* 2009) h (Deng *et al* 2011) i (Gao *et al* 2013)

La presencia del carbonato de litio (Li_2CO_3) es para muchos una señal de que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ha perdido un ion de litio durante la oxidación con el aire para formar LiFeSiO_4 . En esta línea, Deng *et al* (2011) expusieron el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ al contacto directo con el aire por un año y encontraron que se formó LiFeSiO_4 y Li_2CO_3 . Aparentemente, el Li_2CO_3 se forma en la superficie del grano (Ensling *et al* 2009).

Capítulo 3 Aspectos metodológicos

3 1 Síntesis de los ortosilicatos

3 1 1 Molienda

Las muestras de LFS fueron preparadas a través de una reacción de estado sólido asistida por una molienda planetaria a partir de precursores metasilicato de litio Li_2SiO_3 (99.5%) Oxalato de hierro dihidratado $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%) y acetato de níquel tetrahidratado $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%)

Todas las masas fueron medidas en una balanza digital modelo Pioneer con una exactitud de diez milésimas de gramo. La cantidad de cada precursor según el nivel de dopaje se resume en la Tabla 4

Tabla 4 Masa de los materiales precursores para la síntesis del ortosilicato $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

X	$\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{g}$	$\text{C}_2\text{FeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
0	2.8912	5.7812	0.0000
0.05	2.8886	5.4873	0.3995
0.10	2.8861	5.1939	0.7983
0.15	2.8835	4.9010	1.1964
0.20	2.8810	4.6087	1.5938
0.30	2.8760	4.0256	2.3865

La mezcla íntima entre los compuestos precursores se obtuvo al moler los polvos en un molino planetario modelo Pulversette 5 de cuatro jarros durante

36 horas a una frecuencia de 37 Hz y un vacío de 2×10^{-2} mbar. Todas las moliendas se hicieron a una razón 1:15 (1 g de mezcla por 15 g de bolas).

El material obtenido después de la molienda fue dividido en dos partes iguales para definir dos rutas de trabajo: una ruta del LFS sin recubrimiento con carbono y una segunda ruta del ortosilicato recubierto con carbono (LFS/C).

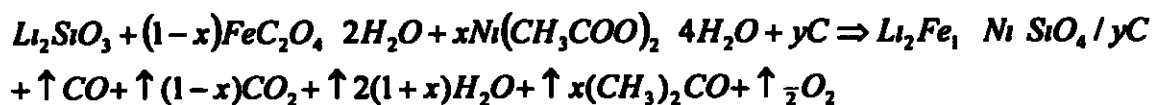
En la ruta del LFS/C se usó sucrosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ (99.5%) como fuente de carbono para el recubrimiento de las muestras. La masa de sucrosa fue estimada para alcanzar un recubrimiento al 10 % en peso del compuesto final. Esta sucrosa fue macerada en un mortero de ágata por media hora en alcohol etílico anhidro (99.9 % CH_3CH_2OH y 0.1 % H_2O). Luego se agregó paulatinamente la mezcla de los precursores (previamente molida) y se continuó la maceración por una hora más.

3.1.2 Tratamiento térmico

Las mezclas resultantes fueron retiradas cuidadosamente de las tasas y compactadas en pastillas a una presión de 750 psi. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno tubular horizontal bajo una atmósfera de Argón.

En las muestras sin carbono la temperatura del horno fue elevada desde la temperatura ambiente (25 °C aproximadamente) hasta 650 °C a una tasa constante de 10 °C/min. A esta temperatura se mantuvo por doce (12) horas para lograr una reacción homogénea. Luego la temperatura del horno se hizo descender a una tasa de -10 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Se espera la siguiente reacción química



Se escogió una temperatura calcinación de 650 °C y la tasa de calentamiento de 10 °C/ min para permitir la descomposición total del oxalato de hierro $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ y del acetato de níquel $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ y la formación del ortosilicato. Se conoce (Mohamed *et al* 2005) que en una atmósfera reductora calentando a 10 °C/ min el $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ se descompone en Fe (mayoría) en Fe_3O_4 (minoría) y Fe_2O_3 (minoría) a una temperatura cercana a los 480 °C mientras que cerca de los 360 °C sólo queda Ni de la descomposición del $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ (De Jesus *et al* 2005). Por su lado el metasilicato de litio Li_2SiO_3 presenta alta estabilidad a esta temperatura (Cruz *et al* 2006).

Se usó un flujo constante de argón para eliminar el aire del tubo y los gases liberados por los precursores especialmente el oxígeno y el CO_2 ya que se ha encontrado que la presencia del oxígeno baja la temperatura de descomposición de los oxalatos metálicos y favorece la formación de óxidos metálicos (Mohamed *et al* 2005).

Las muestras recubiertas con carbono fueron llevadas desde la temperatura ambiente hasta 300 °C a razón de 5 °C/min. A esta temperatura se mantuvieron por una hora para lograr la calcinación total de la sucrosa sin la descomposición de los precursores y así evitar la formación de carburos. Al cumplir la hora de calcinación de la sucrosa a 300 °C se elevó nuevamente la temperatura hasta alcanzar los 650 °C a 10 °C/min. A esta temperatura se

mantuvo por 12 horas para luego ser enfriadas a razón de 10 C/min hasta alcanzar los 25 C

3 2 Caracterización

3 2 1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy poderosa que permite identificar los elementos o compuestos presentes en una muestra a través de sus estructuras cristalinas. Esto se debe a que cada elemento o compuesto posee una estructura cristalina única que produce un patrón de difracción de rayos X característico (su huella digital) como se explica en las siguientes líneas

Una muestra cristalina está formada por átomos dispuestos en planos (h k l) con periodicidad de largo alcance. Figura 8. Cuando la muestra es irradiada con fotones X con fase ϕ y con longitud de onda λ , cada átomo de la celda dispersa los fotones X en forma coherentes (la misma fase). Estos fotones reemitidos son capturados por el detector donde se forma un patrón de interferencia llamado difractograma

Para ver la formación del patrón de difracción de rayos X analicemos las trayectorias de los fotones 1 y 2 de la Figura 8. El fotón 1 incide sobre el átomo ubicado en A del plano 1 y es dispersado con la misma fase y longitud de onda λ (fotón 1). Por su parte, el fotón 2 incide sobre un átomo ubicado en el punto B del plano 2. Este átomo también dispersa al fotón 2 con las mismas propiedades

(fotón 2) Ahora para que exista interferencia constructiva entre los fotones 1 y 2 en el detector la diferencia de caminos seguidos por los dos fotones 1 y 2 desde la fuente hasta el detector debe ser un múltiplo entero n de la longitud de onda λ . Del esquema queda claro que la diferencia de camino entre estos dos fotones está dada por

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

La superposición de los fotones 1 y 2 es constructiva si n es un entero

La ecuación (10) se conoce como la ley de Bragg y nos señala que la interferencia constructiva ocurre en posiciones específicas (2θ) según el valor de λ y de la distancia interplanar d

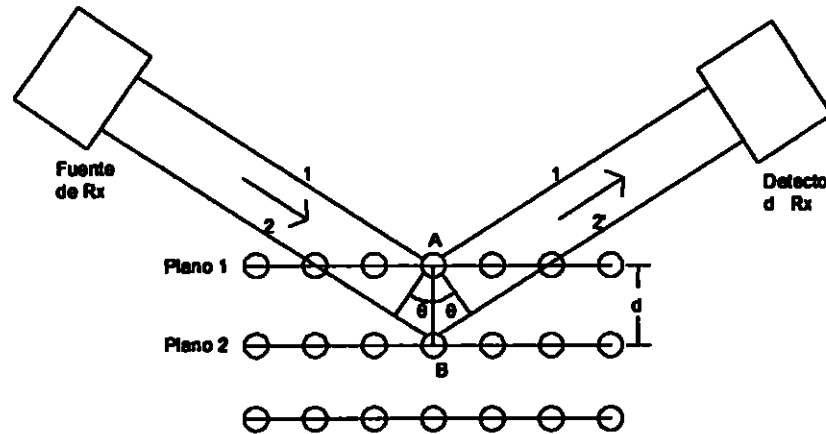


Fig 8 Esquema general de la difracción de rayos X

La intensidad I de los fotones X que hacen superposición constructiva en el detector está dada por

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{2M}}{2\mu} \right) \quad (11)$$

En la ecuación (11) está contenida la verdadera importancia de la difracción de rayos X (Cullity 1956) en la identificación de fases y de algunas de sus propiedades cristalográficas

El factor de estructura $|F|^2$ es único para cada elemento o compuesto cristalino ya que depende de los tipos de elementos presentes y de la posición $(u\ v\ w)$ de los mismos. Es el que combina la fase ϕ y la amplitud de las ondas que chocan con los átomos en una celda unitaria para obtener finalmente la intensidad de las ondas difractadas en la celda unitaria de cualquier tipo. Este factor permite predecir por qué algunos planos $(h\ k\ l)$ difractan constructivamente (en la posición 2θ) y otros no según el tipo de celda.

El factor de multiplicidad p se refiere al número de planos en una celda unitaria que promoverán la misma clase de difracción a través de ellos. Es un término importante que permite detectar la orientación preferencial o el crecimiento de grano en una determinada dirección.

La multiplicidad p también está ligada a la cantidad de la fase que la produce. Por lo tanto, la intensidad relativa de las líneas de difracción (generalmente las más intensas) sirven para tener una aproximación cuantitativa de los porcentajes de presencia cuando se tienen varias fases en una muestra.

Otro término importante en la ecuación (11) es el factor de Lorentz. Generalmente la muestra se rota ligeramente para ir buscando las distintas posiciones (2θ) de difracción de Bragg en función de los planos de la celda unitaria. Para un determinado plano $(h\ k\ l)$ la intensidad de difracción será mayor en el ángulo exacto de 2θ pero habrá también contribución para ángulos

ligeramente diferentes ya sean menores o mayores a 2θ que dan como resultado la distribución lorentziana $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ que caracteriza a cada pico. Este ensanchamiento del pico da una aproximación del tamaño del cristalito (conjunto ordenado de celdas unitarias). Además, el ancho del pico también puede ser modificado (aumentado) por una distribución (tipo gaussiana) de granos muy pequeños, por lo que también da información sobre el crecimiento de los granos en un determinado proceso.

El efecto de la temperatura se recoge en el factor e^{-2M} . Este término tiene que ver con la disminución de la intensidad de las líneas del haz difractado cuando la temperatura aumenta. Es decir, la intensidad de los picos de difracción decrece exponencialmente con el aumento en la vibración de los átomos en las redes cristalinas por efectos térmicos.

Finalmente, otro término de importancia es el factor de absorción $1/2\mu$ que está ligado al coeficiente de absorción lineal de la muestra.

En este trabajo usamos difracción de rayos X para identificar las fases en que precipitan los ortosilicatos preparados, estudiar la evolución de los parámetros de red, el volumen de la celda unitaria y el nivel de níquel efectivo en la estructura. Además, nos servirá para estimar el tamaño del cristalito e identificar las posibles fases de impureza.

Los difractogramas fueron registrados con un difractómetro modelo X Pert Pro PanAlytical (con una potencia de 45 kW y una corriente de operación de 40 mA) equipado con una fuente de cobre Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Todas las

medidas de DRX fueron tomadas a temperatura ambiente (298 K) en el rango $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ a intervalos de 0.02° en una geometría de Bragg Brentano

Las muestras en polvo fueron colocadas en el porta muestra usando la técnica de carga posterior para minimizar las orientaciones preferenciales inducidas por impacto

Los refinamientos Rietveld de los difractogramas se hicieron con el software G SAS (Larson & Von Dreele 2004) basado en una función de perfil Pseudo Voigt (0.75 Lorentziana y 0.25 Gaussiana) Los archivos de información cnstalográfica (CIF) para los grupos espaciales $Pmn2_1$, $P2_1/n$ y $Pmnb$ del Li_2FeSiO_4 fueron generados con G SAS a partir de los resultados estructurales reportados por Mali *et al* (2011) y Sinsopanaporn *et al* (2011) para el Li_2FeSiO_4 Estos valores se muestran en las Tablas 5, 6 y 7 El diagnóstico de las fases presentes y la generación de los respectivos archivos de información cnstalográfica (CIF) fue realizado con el programa X Pert HighScore Plus(R) de PANalytical B V Versión 2.2e (2009)

Tabla 5 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase ortorrómbica de baja temperatura $Pmn2_1$ (Mali *et al* 2011)

Sitio	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0.754(2)	0.334(3)	0.9881
Fe1	1	0	0.1740(1)	0.450(2)
Si	1	0	0.8260(3)	0.966(1)
O1	1	0	0.8209(3)	0.314(4)
O2	1	0	0.1147(4)	0.893(3)
O3	1	0.789(0)	0.6795(1)	0.871(3)

$a = 6.2674(6) \text{ \AA}$ $b = 5.3352(7) \text{ \AA}$ $c = 4.9653(5) \text{ \AA}$

Tabla 6 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ (Sinsopanapom *et al* 2011)

Síto	Ocupación	x	Y	z
Li1	1	0 663(6)	0 785(2)	0 6694
Li2	1	0 5855	0 1939	0 0845
Fe	1	0 28695	0 79806	0 54424
Si	1	0 03429	0 8141	0 80168
O1	1	0 8622	0 6953	0 8225
O2	1	0 4202	0 2053	0 8862
O3	1	0 6872	0 7812	0 4342
O4	1	0 9652	0 8632	0 2141

$a = 8\ 231(2)\ \text{\AA}$ $b = 5\ 0216(1)\ \text{\AA}$ $c = 8\ 2316(2)\ \text{\AA}$ $\beta = 99\ 27(1)$

Tabla 7 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase ortorrómbica de alta temperatura $Pmnb$ (Sinsopanapom *et al* 2011)

Síto	Ocupancia	x	Y	z
Li	1	0 002(2)	0 3322(8)	0 223(4)
Fe	1	0 25	0 5805(2)	0 2036(3)
Si	1	0 25	0 4161(3)	0 6990(7)
O1	1	0 25	0 4073(5)	0 3636(9)
O2	1	0 25	0 5648(5)	0 778(1)
O3	1	0 0352(5)	0 3428(3)	0 8064(8)

$a = 6\ 2855(4)\ \text{\AA}$ $b = 10\ 6594(6)\ \text{\AA}$ $c = 5\ 0368(3)\ \text{\AA}$

3 2 2 Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es otra técnica de análisis estructural que permite estudiar los niveles de energía y la vecindad inmediata de ciertos átomos a través de la absorción nuclear resonante de la radiación gama emitida por un nucleo (de la misma naturaleza) sin pérdida de energía por retroceso

La esencia de la espectroscopia Mössbauer consiste en comparar la energía del núcleo del átomo fuente con la energía del núcleo del átomo dentro de la muestra bajo estudio. El átomo fuente está inmerso en una matriz rígida que absorbe la energía de retroceso (del átomo fuente) al emitir fotones gamma por lo tanto la energía del fotón emitido no se altera (fotones gamma monocromáticos). En el caso particular del ^{57}Fe (uno de los átomos Mössbauer más usados) la fuente es el ^{57}Co (dentro de una matriz de Rh, Cr, Cu, Pa o Pt) que pasa a ^{57}Fe por captura de electrones. El esquema de decaimiento se muestra en la Figura 9.

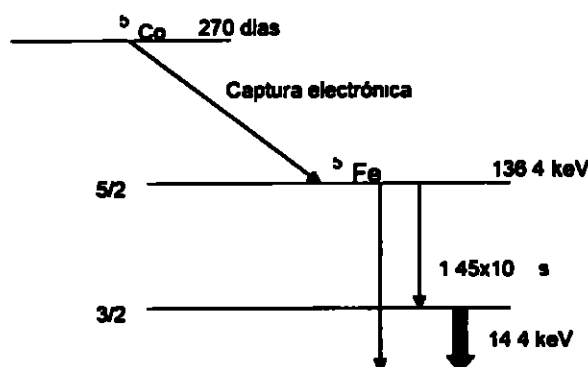


Fig 9 Esquema de decaimiento del ^{57}Co en ^{57}Fe

Generalmente el núcleo está excitado por diversas razones y respecto al núcleo fuente exhibe características distintas a saber:

1. tiene un radio R_e menor que en su estado base (ground) R_g .
2. existe una probabilidad $\Delta|\psi(0)|^2$ de encontrar los electrones s en el sitio nuclear.
3. la distribución espacial de los electrones del átomo bajo estudio y la distribución de iones a su alrededor genera un gradiente de campo eléctrico ∇E que interactúan con el momento

cuadrupolar nuclear Q causado por la asimetría en su carga nuclear y 4 la existencia de campos magnéticos hiperfinos H_f que interactúan con el momento magnético nuclear y rompen las degeneraciones energéticas via el efecto Zeeman

La diferencia en los radios nucleares en el estado excitado (R_e) y el estado base (R_g) así como la presencia de electrones s en el núcleo $|\Psi(0)|^2$ causa un desplazamiento isomérico IS (Isomer Shift) de la energía del átomo en la muestra de estudio (por encima o por debajo) respecto a la energía $E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$ que envía el átomo fuente. El desplazamiento IS está dado por

$$IS = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2] \quad (12)$$

donde $|\Psi(0)|_A^2$ y $|\Psi(0)|_F^2$ se refiere a las densidades electrónicas s en los núcleos del átomo absorbente y fuente respectivamente

La ecuación 12 implica que hay diferencias IS entre la energía del fotón enviado por la fuente y la energía del átomo absorbente. Para encontrar la absorción resonante se modifica la energía de la fuente a $E_\gamma \pm IS$ por efecto Doppler. Generalmente la fuente está conectada a un motor lineal que compensa con el término $\delta = (v/c)E_\gamma$. Así la diferencia en energías entre la fuente y el átomo bajo estudio se traduce en velocidades (en mm/s)

Se ha determinado que $R_e^2 < R_g^2$ por lo tanto la ecuación (12) da información valiosa sobre los cambios en la densidad electrónica s en el núcleo de hierro. Así un IS negativo significa que la densidad electrónica en el núcleo del átomo bajo estudio $|\Psi(0)|_A^2$ es mayor que la densidad electrónica en el

núcleo fuente $|\psi(0)|^2$ mientras que un IS positivo implica la situación inversa (Dong *et al* 1999)

El comportamiento de los valores del desplazamiento isomérico da información sobre el estado de oxidación del átomo de hierro. Esto se ve claramente al observar cambios en la configuración electrónica.

La configuración electrónica del hierro es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ así que los electrones $1s^2 2s^2 3s^2 4s^2$ tienen la probabilidad $|\psi(0)|^2$ de estar en el núcleo. Pero esta probabilidad puede cambiar si el átomo recibe o pierde electrones. Por ejemplo, si un electrón entra al subnivel de energía 3d (Fe^3 a Fe^2) se da un aumento en el apantallamiento de los electrones s lo que resulta en una disminución de la densidad electrónica en el sitio nuclear. El resultado es una disminución de la probabilidad $|\psi(0)|^2$ de que estos electrones se encuentren en el núcleo respecto a su estado anterior y se refleja en un aumento del desplazamiento isomérico. Por el contrario, si el átomo pierde un electrón del subnivel 3d (Fe^{2+} a Fe^{3+}) disminuye el apantallamiento de los electrones s lo que resulta en un aumento de la densidad electrónica en el sitio nuclear. En este caso el desplazamiento isomérico presenta una disminución en su valor.

La vibración térmica del núcleo también genera un pequeño corrimiento en la energía llamado corrimiento Doppler cuadrático SOD (Second Order Doppler Shift). Por lo tanto, el corrimiento total en el centro del espectro es (CS) es

$$CS = IS + SOD \quad (13)$$

Un núcleo de hierro excitado tiene un espín $3/2$ (el estado base tiene espín $1/2$) y por lo tanto, tiene una distribución de carga asimétrica llamada momento cuadrupolar Q . La interacción eléctrica entre el momento cuadrupolar Q y el gradiente de campo eléctrico ∇E (de su propia nube electrónica y de los vecinos) rompe parcialmente la degeneración del estado $I_e = 3/2$ (en $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$), mientras que el estado base $I_b = \pm 1/2$ no sufre ruptura en su degeneración (porque es prácticamente esférico), Figura 10.a.

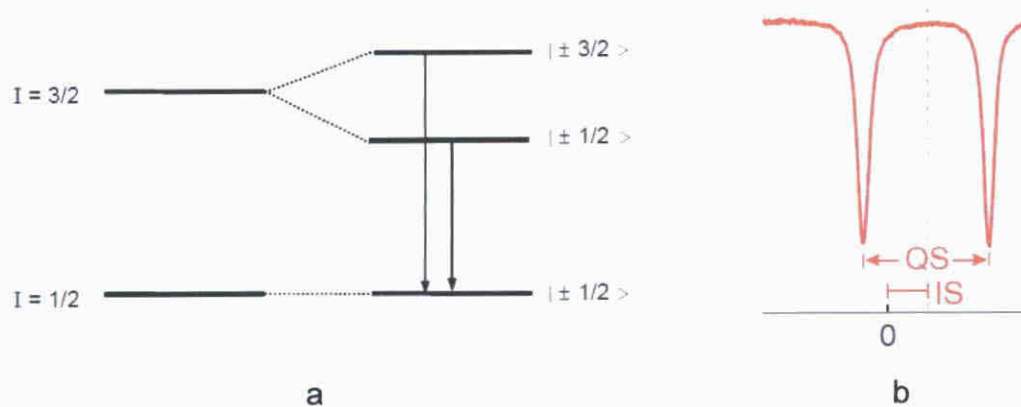


Fig. 10. a) Desdoblamiento cuadrupolar del estado excitado $\pm 3/2$, b) doblete típico en el espectro Mössbauer del ^{57}Fe .

La ruptura de la degeneración produce dos transiciones que absorberán en resonancia con las emisiones enviadas por la fuente. El resultado es un doblete (Fig. 10.b) cuya separación QS (valor) está dado por

$$QS = (e^2qQ/2)(1 + \eta^2/3) \quad (14)$$

De la ecuación (14) se desprende que la separación del doble QS es directamente proporcional al momento cuadrupolar Q del núcleo (que depende del espín I). También depende del factor de asimetría η del potencial eléctrico de la vecindad.

Si en el núcleo existe un campo magnético H este interacciona con el momento magnético nuclear μ que induce una ruptura total de la degeneración del espín I . Cada estado I se descompone en $m = 2I + 1$ donde m es el número cuántico de espín y representa las proyecciones permitidas de I a lo largo del eje de acción del campo H . Así el estado excitado $I_e = 3/2$ se divide en $I = 3/2, 1/2, 1/2, 3/2$ mientras que el estado base $I_b = 1/2$ queda como $I = 1/2, 1/2$.

En la Figura 11 se aprecian las seis transiciones posibles ($\Delta m = \pm 1$) y el sexteto típico observado.

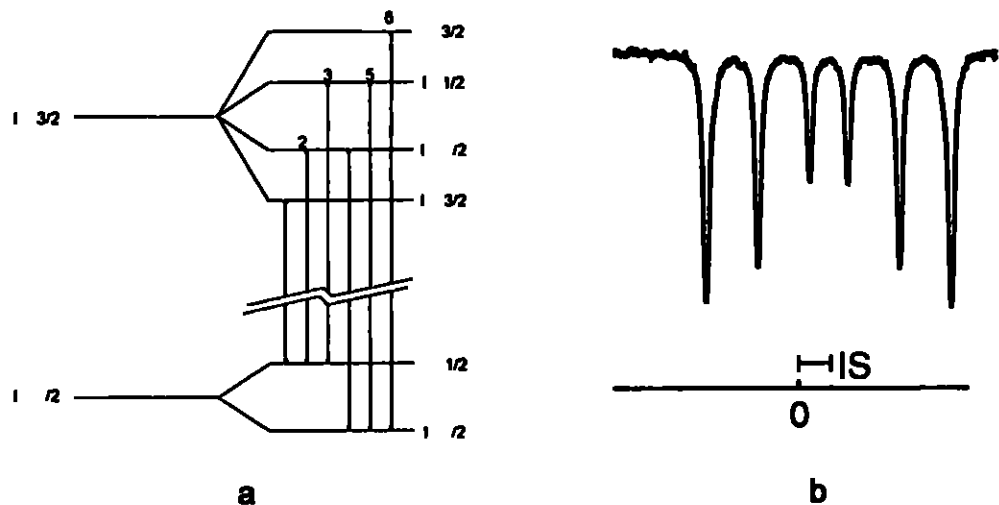


Fig 11 a) Desdoblamiento magnético de los niveles $I = 3/2$ y $I = 1/2$ del ^{57}Fe b) sexteto magnético debido a las seis absorciones resonantes

La energía entre los picos extremos está dada por

$$E_m = -\mu H \quad (15)$$

donde μ es el momento magnético nuclear y H es el campo magnético en el núcleo. De la ecuación 15 puede verse que la magnitud del sexteto es una medida tanto del momento magnético nuclear como del campo hiperfino.

En la Figura 12 presentamos un resumen empírico de la relación entre IS y QS propuesto por Dyar *et al.* (2006). La gráfica resume información valiosa que nos permitirá detectar el grado de oxidación y la coordinación del hierro en nuestras muestras.

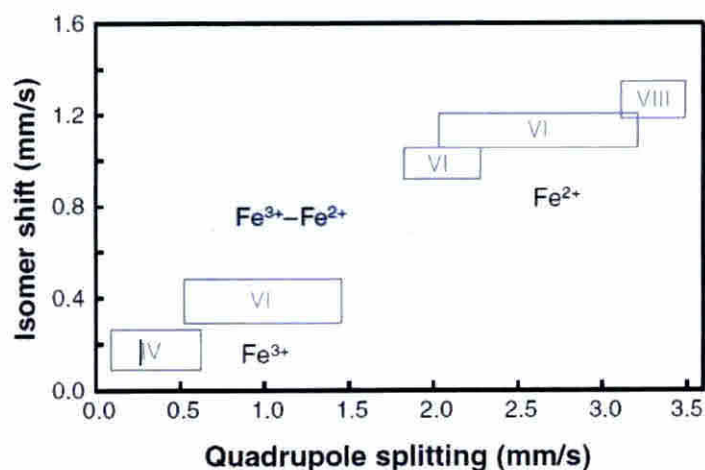


Fig. 12. Relación entre el desplazamiento isomérico IS y el desdoblamiento cuadripolar QS, según el estado de oxidación del ^{57}Fe (Dyar *et al.*, 2006).

Con la espectroscopia Mössbauer buscamos determinar el grado de oxidación de Fe dentro de la estructura del LFS. Este parámetro nos dirá si la estructura está completa en el contenido de Li o tiene deficiencias. También tendremos información acerca de la geometría del entorno del hierro (en función de los niveles de níquel) y de la naturaleza magnética de las muestras. Además, servirá para confirmar las fases detectadas con difracción de rayos X.

Las medidas Mössbauer fueron registradas a temperatura ambiente (295 K) en una geometría de transmisión. Se usó una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh, con una actividad aceptable. El equipo, de 256 canales, fue

calibrado en base a los parámetros del hierro metálico α Fe. Los ajustes se hicieron con el software Recoil V 1.05 con funciones perfil tipo Voigt.

Las muestras fueron maceradas en un mortero de ágata hasta convertirlos en un polvo fino y homogéneo. El material fue colocado sobre una cinta adhesiva para formar un disco de aproximadamente 1 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor.

3.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en la interacción resonante entre la radiación infrarroja (de 10 cm^{-1} a $14\,000\text{ cm}^{-1}$) y las moléculas de un compuesto. Generalmente la energía total de una molécula es la suma de la energía de traslación, de vibración y de rotación. Además se ha comprobado que estas energías están dentro del rango del infrarrojo, por lo que es posible la absorción resonante y así caracterizar los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Todos los compuestos están formados por moléculas que se trasladan (respecto a su posición de equilibrio) vibran y rotan con modos (frecuencias) característicos según los tipos de enlaces químicos (debido al ambiente químico), la masa de los átomos y la temperatura. Los movimientos de traslación, vibración y rotación son propios de los gases y líquidos ligeros, mientras que en los sólidos la traslación y la rotación son despreciables y generalmente sólo se considera el movimiento de vibración.

Una molécula formada por dos átomos de masas m_1 y m_2 (Figura 13 a) vibrará con una frecuencia natural f_n dada por

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (16)$$

donde μ es la masa reducida y depende de las masas de los átomos m_1 y m_2 implicados directamente en el movimiento oscilatorio k es la constante de fuerza del movimiento armónico y depende de varios factores siendo los más influyentes la naturaleza del enlace químico entre los átomos de la molécula (tipo de enlace) y la temperatura del ambiente

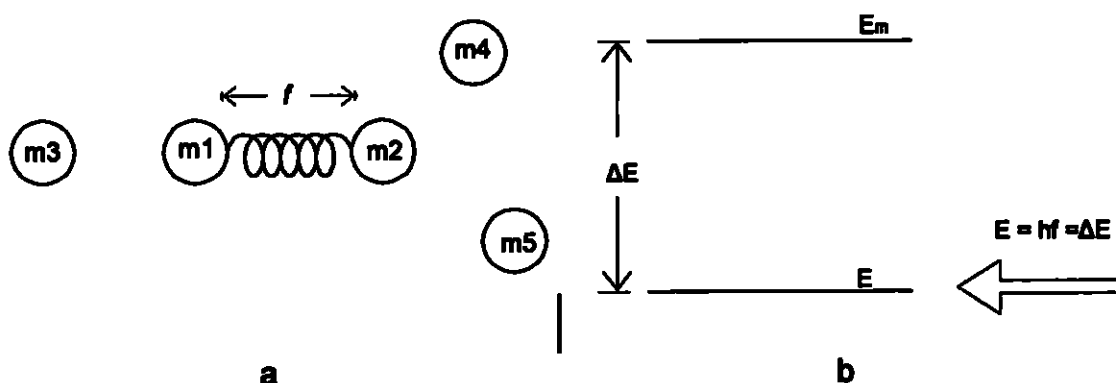


Fig 13 a) Modelo del oscilador para una molécula diatómica en un sólido
 b) estados de energía de la molécula Si la energía del fotón infrarrojo es igual a ΔE se da la absorción

La energía del oscilador está cuantizada y para cada frecuencia de oscilación se asocia una energía $E = hf$. Así la molécula puede tener energías permitidas E_m y E_n (puede tener muchas más) como se ilustra en la Figura 13 b. Si un fotón infrarrojo con frecuencia f y con energía ΔE interactúa con la molécula cuando oscila con la energía E_n , ésta puede absorber el fotón y pasar al nivel E_m .

Si colocamos un detector para capturar los fotones infrarrojos que atraviesan la muestra encontraremos una absorción en la frecuencia f propia de la vibración de la molécula. Además, cada una de las distintas moléculas del compuesto absorberá en otras frecuencias típicas. Así, el detector obtiene un conjunto de frecuencias llamado *interferograma*. El detector aplica la transformada de Fourier al interferograma y revela las distintas frecuencias donde se dio la absorción y forma el espectro.

Cada compuesto está constituido por cierto tipo de átomos en proporciones bien definidas y en posiciones y ambientes químicos únicos. Por lo tanto, presenta un espectro de infrarrojo característico (su huella digital) tal como ocurre en difracción de rayos X. Si algún elemento es cambiado o su ambiente inmediato es modificado, las energías de vibración serán modificadas y se verá cambios en las frecuencias de absorción y en las intensidades relativas.

En este trabajo usamos espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar los modos de vibración característicos del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y ver los efectos de la sustitución parcial del hierro por níquel sobre las energías de vibración de los enlaces Si-O, Fe-O y Ni-O del ortosilicato. Además, nos servirá para detectar la presencia de otras fases identificadas por otras técnicas.

Dado que las muestras de ortosilicato (de color negro metálico) son muy absorbentes de la radiación infrarroja y además causan mucha dispersión, fue necesario incrustarla en una matriz de bromuro de potasio (KBr). Para ello, las muestras de ortosilicato fueron pulverizadas en un mortero de ágata. Luego se

mezclaron con bromuro de potasio y se volvió a macerar Finalmente se compactó la mezcla para formar una pastilla delgada y transparente para el registro de los espectros

Para el registro de los espectros se usó un espectrómetro Shimadzu IR Affinity 1 (FT IR 8400S) ajustado a una resolución de 4 cm^{-1} Previo a la toma de los espectros de la muestras se tomó el espectro de una pastilla de bromuro de potasio puro para obtener el espectro de fondo y calibrar el equipo Los espectros obtenidos fueron manipulados con el software Know It All Academic Edition 8.3

3.2.4 Magnetometría

Cada átomo de un material posee una magnitud intrínseca llamada momento magnético m producto del movimiento de los electrones (con momento angular l) y de su momento angular de espín (s) Los momentos magnéticos de los átomos interactúan entre sí y manifiestan externamente la característica magnética del material La intensidad de la interacción entre los momentos magnéticos depende de la temperatura y por lo tanto la naturaleza magnética de un material cambia con la temperatura

Si se aplica un campo magnético H los momentos magnéticos m experimentan una energía magnética potencial E_p dada por

$$E_p = -mH\cos\theta \quad (17)$$

donde θ es el ángulo entre m y H

La tendencia del sistema es alinear m con H en forma paralela o anti paralela para minimizar la energía. La densidad de momentos alineados en la dirección del campo (o en sentido contrario al campo) se llama magnetización M (m/V). Esta magnetización se suma al campo H de tal manera que el campo resultante B (inducción magnética) en el interior del material está dado por

$$B = M + H \quad (18)$$

Pero no todos los materiales presentan la misma magnetización M frente a un campo aplicado H . La susceptibilidad magnética χ es una medida de la magnetización por unidad de campo magnético H y depende de cada material. La susceptibilidad magnética está dada por

$$\chi = M/H \quad (19)$$

La forma como m se alinea con H para crear la magnetización M y la susceptibilidad χ a una determinada temperatura son características propias de la naturaleza magnética de cada material. Desde este punto de vista los materiales se clasifican en ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéticos.

En los materiales *ferromagnéticos* las interacciones locales entre los momentos magnéticos m (por debajo de la temperatura de Curie T_c) son lo suficientemente fuertes como para alinear un cierto número en una misma dirección en contra del desorden inducido por la energía térmica y formar dominios magnéticos. Figura 14 a. Los dominios magnéticos no mantienen interacciones entre sí y son separados por fronteras llamadas paredes de Bloch.

Cuando se aplica el campo H a un ferromagnético, los dominios tienden a alinearse en la dirección del campo H ($\theta = 0$). A medida que se incrementa la intensidad del campo, aumenta la magnetización M hasta alcanzar la saturación M_s cuando todos los dominios se han convertido en un solo dominio. Al retirar el campo aplicado H , el material queda magnetizado y se comporta como un imán.

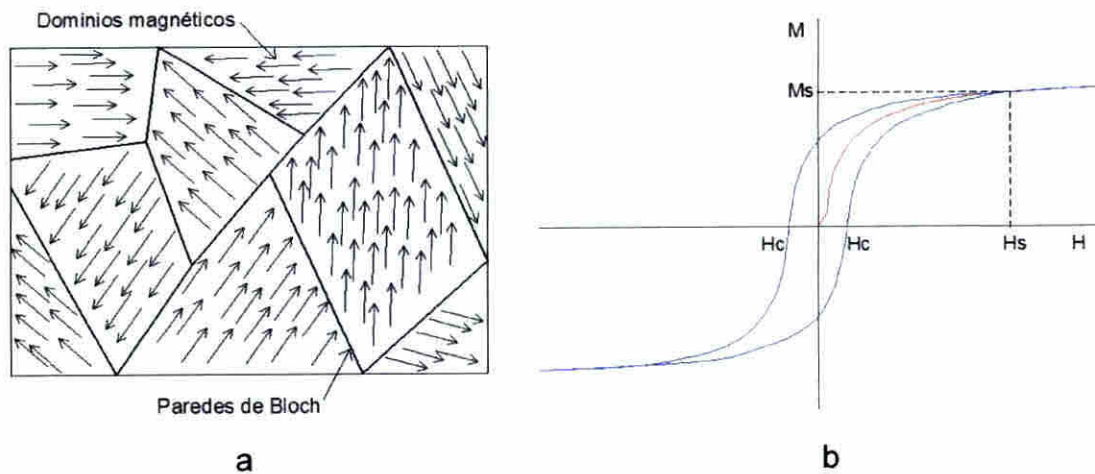


Fig. 14. a) Dominios magnéticos en un material ferromagnético, b) forma típica de la curva de histéresis. M_s es la magnetización de saturación, H_s es el campo de saturación y H_c es el campo coercitivo.

La susceptibilidad χ depende del campo y por ende no muestra un comportamiento lineal. Los valores de χ son generalmente altos y positivos.

La magnetización inducida y la dependencia de χ con H , hace que el camino de desmagnetización (al aplicar un campo H en el sentido contrario) sea distinto a la trayectoria de magnetización inicial, formando una curva llama ciclo de histéresis, Figura 14.b.

Si la temperatura se eleva por encima de la temperatura de Curie T_c (en ausencia de un campo H), la energía térmica se hace mucho más alta que la

energía de interacción magnética y se rompen los dominios magnéticos. Ahora los momentos magnéticos se orientan al azar sin ninguna interacción magnética entre ellos y se dice que el material es *paramagnético*. Figura 15 a

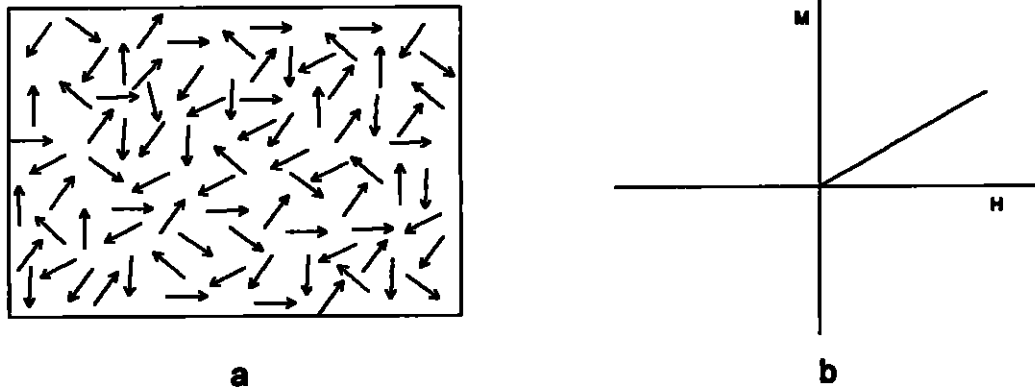


Fig 15 a) momentos magnéticos en los materiales paramagnéticos (se orientan al azar) b) gráfico típico de magnetización de un material paramagnético y antiferromagnético

Al aplicar un campo H la interacción magnética compite con la energía térmica y la magnetización M en función del campo H presenta una tendencia lineal. Figura 15 b. La saturación se alcanza para valores de H/T muy altos (20 kOe/K ó 30 kOe/K) por lo que generalmente no se observa saturación en el laboratorio mientras que la susceptibilidad χ es pequeña y positiva.

Los materiales *ferromagnéticos* poseen dominios magnéticos a temperaturas inferiores a T_c . Sin embargo, la intensidad del magnetismo a nivel de dominio es menor que en los ferromagnéticos ya que algunos planos del cristal tienen sus momentos magnéticos antiparalelos a los momentos de otros planos. Figura 16 a. Sin embargo, dado que los momentos de un determinado plano de la celda son mayores que los momentos del otro plano, existe un magnetismo en el cristal distinto de cero.

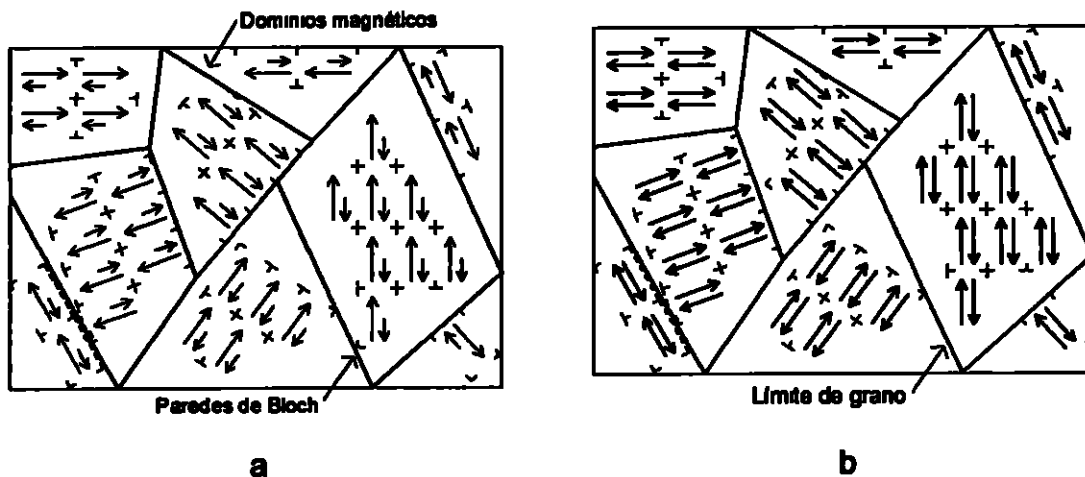


Fig 16 a) dominios magnéticos en un material ferromagnético b) material antiferromagnético

En presencia de un campo H los dominios se orientan paralelos al campo como ocurre en los ferromagnéticos y la curva de M vs H muestra el mismo comportamiento ilustrado en la Figura 14 b Estos materiales se comportan como imanes una vez se retira el campo aplicado La susceptibilidad χ es alta y positiva aunque menor que en los ferromagnéticos

Por encima de T_c la energía térmica supera la energía magnética y se rompen los dominios quedando convertido en un material paramagnético

En los materiales antiferromagnéticos si la temperatura es inferior a una temperatura crítica llamada temperatura Néel (T_N) los momentos están ordenados en forma paralela en un determinado plano del cristal pero en un plano cercano están ordenados en el sentido opuesto y con igual magnitud como se ilustra en la Figura 16 b El resultado es un magnetismo intrínseco nulo producto de la interacción negativa entre los planos magnéticos de la celda unitaria

Al aplicar un campo H los dominios (a nivel de planos) se orientan con el campo pero la contribución térmica es muy alta por lo que la curva de M vs H en estos materiales muestra una tendencia lineal con una susceptibilidad muy pequeña y positiva. Figura 15 b. Por encima de T_N (en ausencia de campos magnéticos) la interacción antiparalela en los planos magnéticos se rompe y quedan orientados al azar pasando a la fase paramagnética.

Finalmente tenemos los materiales diamagnéticos cuyos átomos no presentan momento magnético ($L = 0$ y $S = 0$) por tener todos los orbitales llenos. En presencia de un campo H el movimiento de los electrones se ve modificada y se genera por la ley de Lenz un momento magnético inducido m_i en sentido contrario al campo H . A mayor campo aplicado mayor es la inducción negativa y por esta razón los materiales diamagnéticos presentan una magnetización lineal negativa vs H . Además la susceptibilidad también es negativa y pequeña.

La magnetización M de un material se puede realizar a una temperatura fija variando la intensidad del campo H . Sin embargo también se mide la magnetización en función de la temperatura (generalmente desde temperaturas muy bajas) en presencia o ausencia de un campo aplicado llamadas FC (enfriado con campo aplicado) y ZFC (enfriado sin campo aplicado) respectivamente.

En el ZFC la muestra es enfriada desde una temperatura alta en la cual todos los momentos están orientados al azar hasta una temperatura cercana a 0 K. Durante el enfriamiento los momentos pierden energía térmica y se acoplan.

entre sí (generalmente en sentidos opuestos) buscando minimizar la energía magnética del sistema. Luego se aplica el campo externo H y se eleva gradualmente la temperatura. A medida que la temperatura sube, los momentos empiezan a romper sus acoplamientos mutuos y se alinean con el campo H hasta alcanzar la magnetización máxima en T_N . Por encima de esta temperatura, la energía térmica toma un papel importante y evita cada vez más el acoplamiento de los momentos con el campo H (comportamiento paramagnético), lo que se refleja en una disminución gradual de la magnetización M .

En el FC, la muestra está inicialmente a una temperatura alta, con los momentos orientados al azar, y se aplica el campo externo H . Este campo tiene poco efecto sobre los momentos debido a la temperatura, y se observa una conducta paramagnética. Luego se baja gradualmente la temperatura y los momentos empiezan a acoplarse con el campo H bajo los efectos combinados del campo H y de la disminución de la energía térmica.

En general, la magnetización M (en el FC) aumenta con la disminución de la temperatura hasta alcanzar su punto más alto cerca de 0 K, a menos que sea un material *anti ferromagnético* donde los acoplamientos mutuos anti paralelos de los momentos predomina a temperaturas extremadamente bajas, sobre los acoplamientos de los momentos con el campo externo.

En este trabajo tomamos medidas de magnetización por muestra vibrante (VSM de Vibrating Sample Magnetometer) (ver anexo A). Se usó un PPMS VSM modelo P525 de la Quantum Design con un motor lineal operado a 40 Hz.

Las muestras fueron pulverizadas hasta obtener un polvo lo suficientemente fino y homogéneo para ser colocado en el portamuestra

Se hicieron medidas de magnetización M vs H a temperatura ambiente (300 K) en las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$. El campo aplicado H se incrementó desde 0 hasta 30 kOe

En la muestra sin dopaje y sin carbono $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ se hizo medidas de magnetización durante enfriado sin campo aplicado (ZFC) y medidas de magnetización durante enfriado con campo aplicado (FC). En estas medidas se usó un campo magnético de 5 kOe

Capítulo 4 Resultados y análisis

4 1 Muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

4 1 1 Difracción de Rayos X

4 1 1 1 Determinación de la fase del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

En la sección 2 1 se analizó que en varios casos recientes se reporta la existencia de polimorfismos en la estructura de cristalización del LFS (dos estructuras ortorrómbicas con grupos espaciales Pmnb y $\text{Pmn}2_1$ y la estructura monoclinica con grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$) fuertemente ligadas a la temperatura de calcinación

En las Figuras 17 18 y 19 se presentan los refinamientos Rietveld de la muestra pristina $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (ortosilicato sin dopar sintetizado segun se describe en la parte experimental) con los tres grupos espaciales reportados Pmnb $\text{P}2_1/\text{n}$ y $\text{Pmn}2_1$ respectivamente para determinar la estructura de cristalización de nuestras muestras Para mayor claudad en los detalles cada difractograma se fragmentó en tres partes

El ajuste con la estructura ortorrómbica de alta temperatura Pmnb se presenta en la Figura 17 Hay una diferencia considerable entre los puntos experimentales y el modelo teórico (generado por GSAS) Esto se refleja en los valores de $\chi^2 = 2.349$ y $R(F^2) = 0.1857$ obtenidos al refinar Estos valores en

los parámetros de ajuste son muy elevados para ser aceptados como buenos (Pérez & Colorado 2011) Según Pérez G y Colorado H (2011) un refinamiento es bueno (alta coincidencia entre el modelo teórico y los puntos experimentales) si $\chi^2 \leq 1.70$ y $R(F^2) \leq 0.10$. Cualitativamente se puede ver que hay algunos picos experimentales ($2\theta = 31.6^\circ$ y 37.5°) que no están contemplados en el modelo teórico. Además en los picos $2\theta = 49.5^\circ$, 61.7° y 71.6° la diferencia relativa en las intensidades es muy alta (superior al 12 %). Por lo tanto descartamos que la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ haya cristalizado en la fase ortorrómbica Pmnb .

El refinamiento con la fase ortorrómbica de baja temperatura $\text{Pmn}2_1$ (Figura 19) tiene las mismas deficiencias del ajuste encontradas al refinar con el grupo espacial Pmnb . Los valores de $\chi^2 = 2.329$ y $R(F^2) = 0.1927$ son muy altos y el modelo teórico no cubre todos los picos experimentales. Por estas razones también descartamos que las muestras sintetizadas en este trabajo hayan cristalizado en la fase ortorrómbica $\text{Pmn}2_1$.

El mejor ajuste se obtiene al refinar con la fase monoclinica $\text{P}2_1/\text{n}$ (Figura 18). Todos los picos experimentales están contenidos en el modelo teórico excepto aquellas líneas que corresponden a otra fase identificada como impureza. Además las diferencias máximas entre las intensidades (teórica experimental) están muy cercanas al 10 %. En este refinamiento los valores de $\chi^2 = 1.364$ y $R(F^2) = 0.0932$ están por debajo de los máximos exigidos para un buen refinamiento.

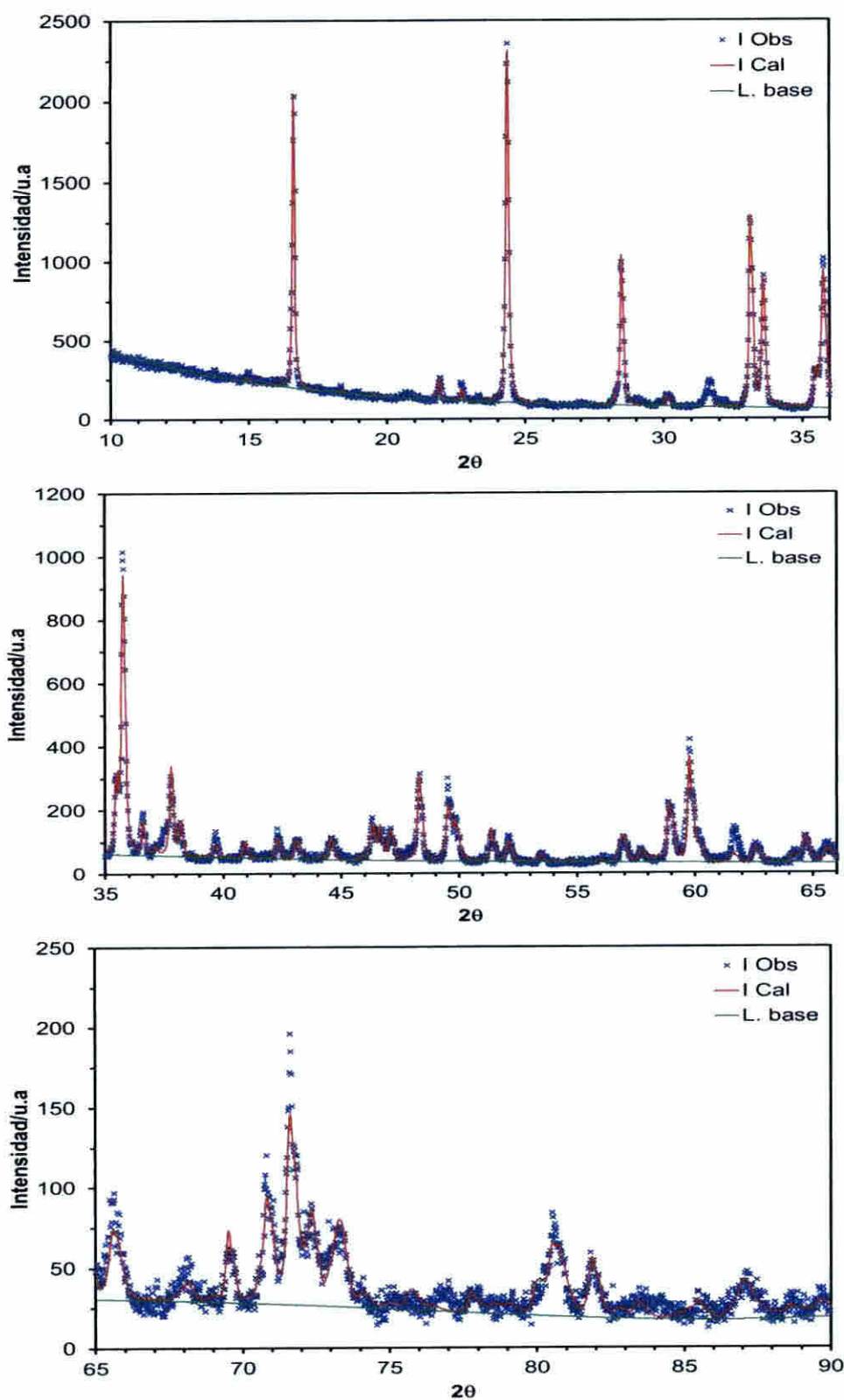


Fig.17. Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la fase ortorrómbica de alta temperatura Pmnb. $\chi^2 = 2.349$ y $R(F)^2 = 0.1857$.

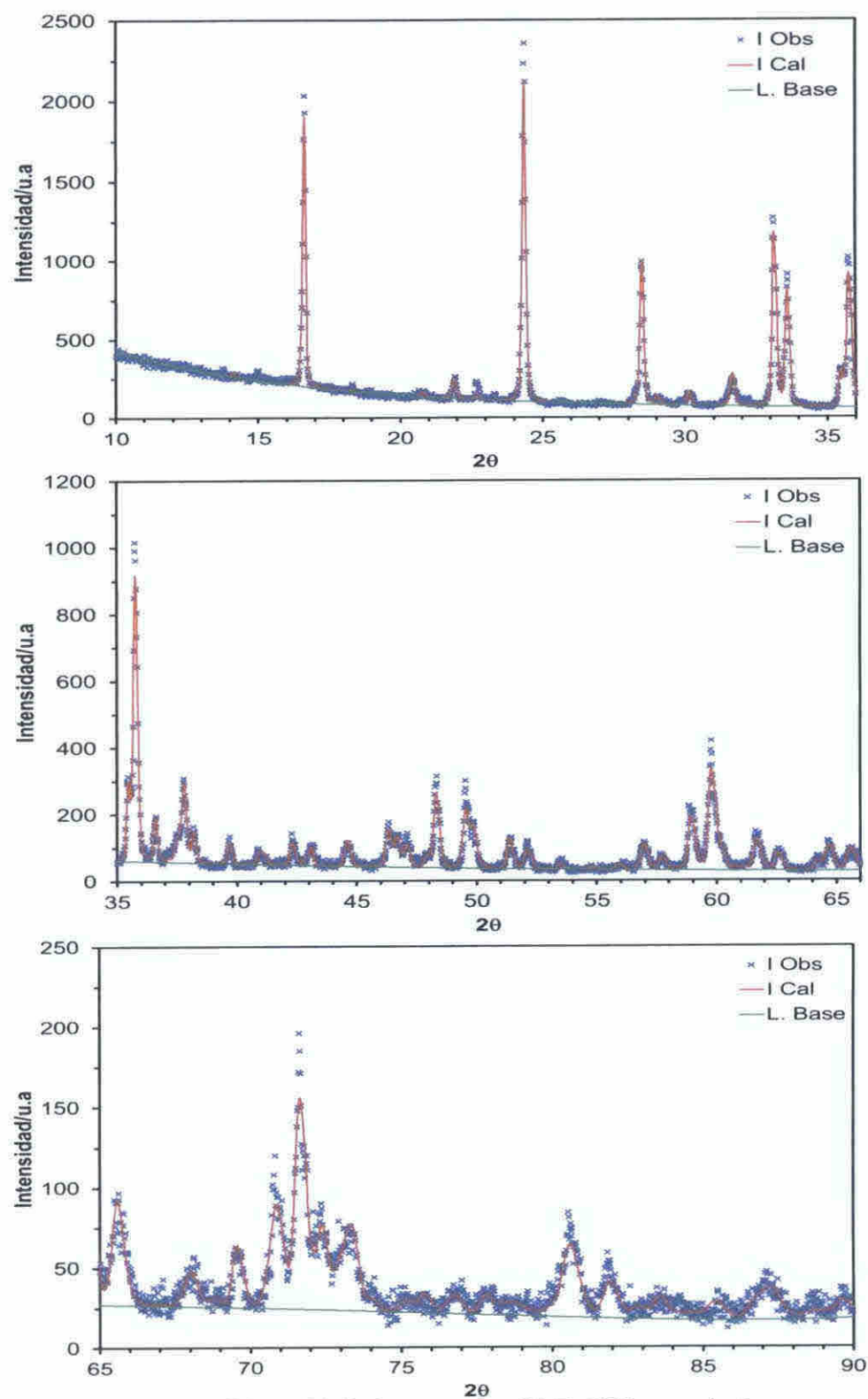


Fig.18. Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$. $\chi^2 = 1.364$ y $R(F^2) = 0.0932$.

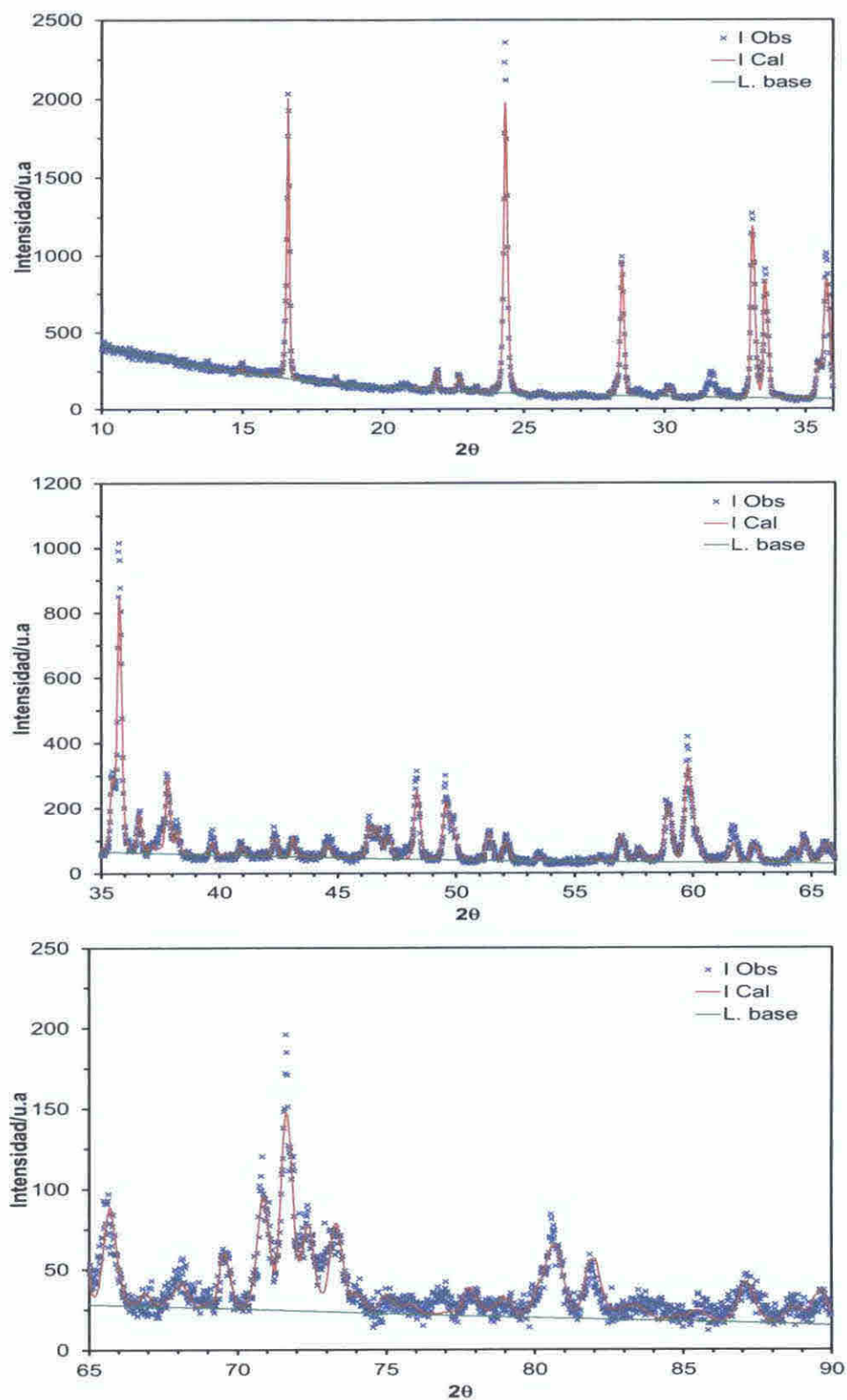


Fig.19. Refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con la estructura ortorrómbica de baja temperatura $\text{Pmn}2_1$. $\chi^2 = 2.329$ y $R(F^2) = 0.1927$.

Al analizar cuidadosamente el resto de las muestras (sin carbono y con carbono) encontramos que todas presentan los mismos picos de difracción que la muestra de referencia $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ salvo algunas líneas que pertenecen a fases de impurezas como se verá más adelante. De este análisis determinamos que todas las muestras de ortosilicato precipitaron en la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$.

4.1.1.2 Refinamiento Rietveld

Los difractogramas de las muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ refinados con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ se muestran en la Figura 20. Los valores de χ^2 inferiores a 1.70 y de $R^2 < 0.10$ (Tabla 8) en los refinamientos indican que son refinamientos muy buenos y por lo tanto hay mucha confianza en las fases identificadas y en las cantidades relativas de cada una de ellas, con un margen de error alrededor del 3% propio de la técnica de DRX (Cullity 1956).

El fondo (background) de los difractogramas está muy bien definido, lo que evidencia la ausencia de radiación X incoherente proveniente de fases amorfas o rugosidad en las superficies de los granos. Basado en estas características descartamos la presencia de carbono o de cualquier fase amorfa en cantidades significativas.

En la Tabla 8 se presentan los resultados de los refinamientos Rietveld de los difractogramas para las muestras sin carbono. También se presenta una aproximación cuantitativa sobre las fases presentes en cada una de las muestras. En la Tabla 9 se resumen los grupos espaciales y los parámetros de red de cada fase.

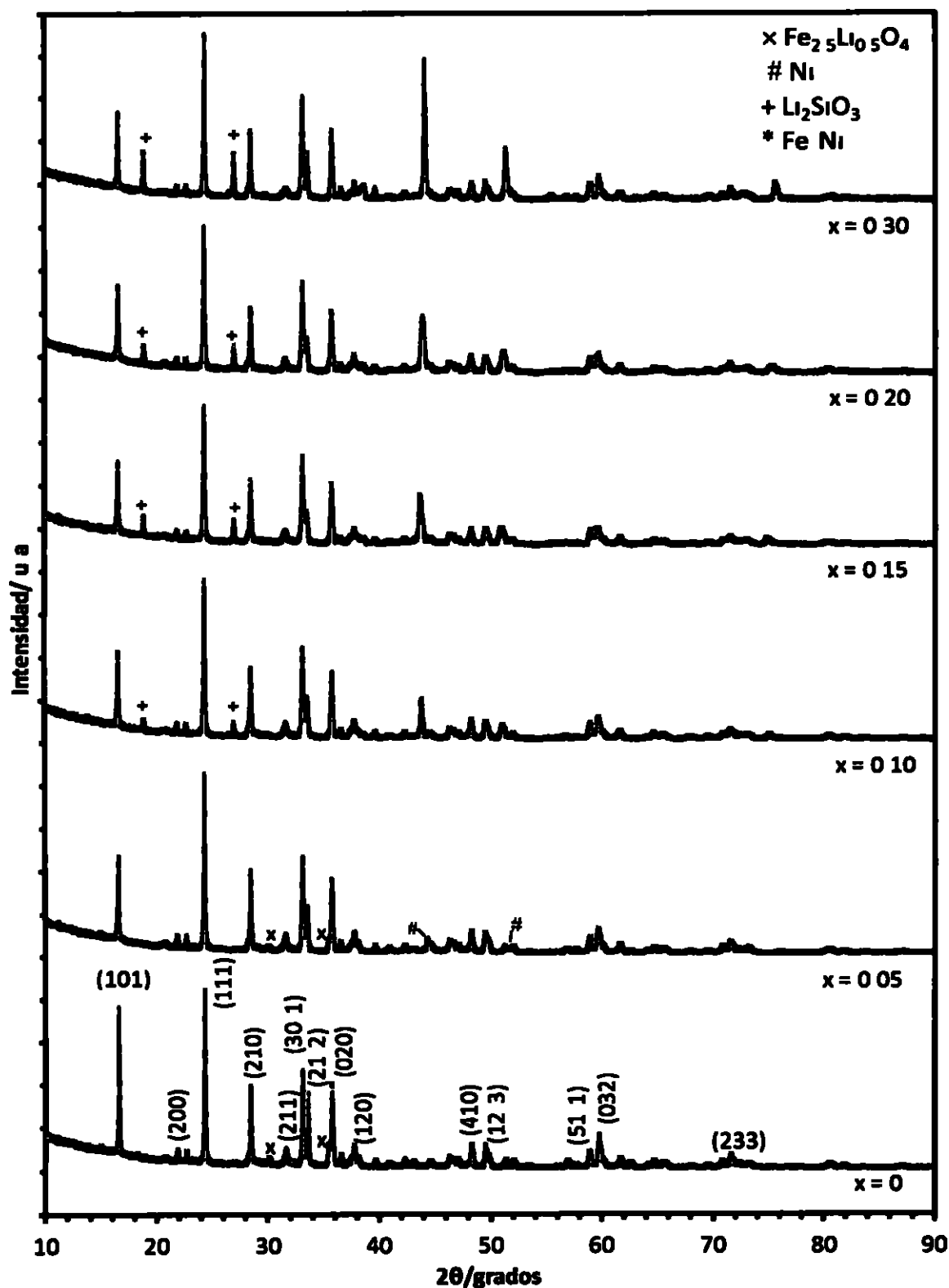


Fig 20 Refinamientos de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$. La línea negra continua es el refinamiento

Tabla 8 Cantidades (%) de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ segun el refinamiento Rietveld

Fases	x					
	0	0 05	0 10	0 15	0 20	0 30
P2 ₁ /n	96 68	96 44	87 06	79 28	80 14	67 76
Li ₂ SiO ₃	—	—	6 93	11 71	10 83	18 63
Fe ₂₅ Li _{0.5} O ₄	3 32	1 97	—	—	—	—
Ni	—	1 59	—	—	—	—
FeNi	—	—	4 14	5 70	4 29	1 40
FeNi ₃	—	—	1 87	3 31	4 74	12 21
Chi ²	1 419	1 151	1 132	1 029	0 9222	1 018
R(F ²)	0 0937	0 0735	0 0753	0 0715	0 0670	0 1265

Tabla 9 Grupo espacial y parámetros de red de las fases presentes en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ segun el refinamiento Rietveld

Fase	x						
		0	0 05	0 10	0 15	0 20	0 30
Li ₂ Fe _{1-x} Ni _x SiO ₄ Monoclínica P2 ₁ /n	a/Å	8 224813	8 229230	8 231636	8 231008	8 232217	8 231450
	b/Å	5 015890	5 019965	5 020251	5 021500	5 024401	5 019935
	c/Å	8 227901	8 239303	8 237246	8 239845	8 240032	8 233403
	β°	99 1913	99 1017	99 0647	99 0121	99 0360	99 1565
Li ₂ SiO ₃ Ortorrómico C-c Cmc21	a/Å	—	—	9 387368	9 385775	9 392571	9 407270
	b/Å	—	—	5 379628	9 385775	5 389399	5 406179
	c/Å	—	—	4 659940	9 385775	4 658195	4 667170
Fe ₂₅ Li _{0.5} O ₄ FCC Fd 3m	a/Å	8 388169	8 396273	—	—	—	—
	b/Å	8 388169	8 396273	—	—	—	—
	c/Å	8 388169	8 396273	—	—	—	—
Ni FCC Fm 3m	a/Å	—	3 535188	—	—	—	—
	b/Å	—	3 535188	—	—	—	—
	c/Å	—	3 535188	—	—	—	—
FeNi FCC Fm 3m	a/Å	—	—	3 580191	3 582984	3 575910	3 575372
	b/Å	—	—	3 580191	3 582984	3 575910	3 575372
	c/Å	—	—	3 580191	3 582984	3 575910	3 575372
FeNi ₃ FCC Fm 3m	a/Å	—	—	3 573239	3 571557	3 561314	3 557790
	b/Å	—	—	3 573239	3 571557	3 561314	3 557790
	c/Å	—	—	3 573239	3 571557	3 561314	3 557790

Los resultados señalan que todas las muestras presentan la fase monoclinica con grupo espacial $P2_1/n$. Sin embargo, la presencia del ortosilicato de hierro y litio decrece a medida que se aumentó la cantidad de níquel en la mezcla inicial, Fig. 21.

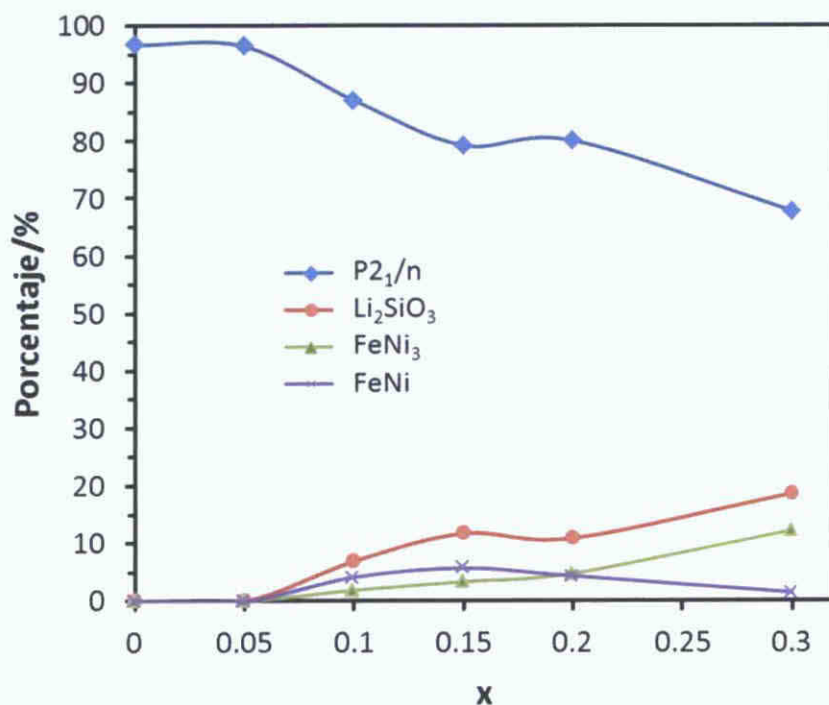


Fig. 21. Cantidades estimadas de la fase monoclinica $P2_1/n$ y de las fases de impurezas identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$, según DRX.

En la muestra prístina ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$), hay un alto contenido de la fase monoclinica $P2_1/n$. Sólo una pequeña fracción de una fase de impureza, identificada como una magnetita litiada, $\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$, está presente. Esta fase, magnetita litiada, también está presente en la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$, aunque en menor porcentaje respecto a la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. En esta muestra ($\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$), cerca de 1.6 mol % de Ni es detectado sin reaccionar. Sin embargo, la fase monoclinica se mantiene dominante, en cantidad similar a la

muestra sin dopaje. Además, la presencia de estas fases de impureza es tan baja que cae dentro de la incertidumbre de la técnica de difracción de Rayos X (aproximadamente 3 %)

La presencia de una pequeña cantidad de magnetita litiada $\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ en las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ no es extraña ya que en la sección 3.1.2 (pág. 38-39) se discutió que la magnetita es un subproducto minoritario de la descomposición del $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Lo novedoso es que no se trata de magnetita pura sino de $\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$. Esto sugiere que el metasilicato de litio Li_2SiO_3 no es cien por ciento (100 %) estable a 650 °C como es reportado en la literatura (Cruz *et al.* 2006). Posiblemente en los bordes de grano del Li_2SiO_3 se da una pequeña descomposición que libera los iones de Li y estos se incorporaron a la estructura de la magnetita.

A partir de $x = 0.10$ los refinamientos indican la presencia del metasilicato de litio Li_2SiO_3 (uno de los precursores) en el producto final. Además, en estas muestras aparecen dos aleaciones Fe-Ni identificadas como FeNi_3 y FeNi . Se observa (Fig. 21) que en general las cantidades de estas fases Fe-Ni y del metasilicato de litio Li_2SiO_3 aumentan con el contenido de Níquel presente en la mezcla inicial.

La presencia del Li_2SiO_3 para $x \geq 0.10$ corrobora los resultados de Cruz *et al.* (2006) sobre la alta estabilidad de este metasilicato por debajo de 1400 °C y a la vez nos da una idea sobre la formación del ortosilicato. A 650 °C el $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se ha reducido a Fe (mayoría) y a una pequeña fracción de Fe_3O_4 , mientras que el Li_2SiO_3 no se descompone pero su estructura permite la

incorporación de iones como fue observado por La Iglesia *et al* (1989) en la síntesis del Li_4SiO_4 . A esta temperatura los iones de Fe tienen suficiente energía para incorporarse en la estructura del Li_2SiO_3 y formar el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con una nueva estructura (monoclínica) más estable

Cuando se incorpora el $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ este se reduce a Ni cerca de 380 °C. La presencia de Fe y Ni y la relativa facilidad con que el hierro se introduce en la estructura cristalina del níquel y viceversa (Abdu *et al* 2004 Valderruten *et al* 2006) favorece la formación de FeNi y FeNi_3 muy estables. El resultado es una fracción significativa de iones de Fe y Ni que no se combinarán con el Li_2SiO_3 para formar la estructura del LFS. Así queda un exceso de Li_2SiO_3 en la estequiometría y esto explica la presencia de este precursor en el producto final.

En $x = 5$ mol % de Ni no se observa la formación de estas aleaciones, sin embargo si hay presencia de Ni (FCC). Entre 10 mol % Ni y 20 mol % Ni la cantidad de FeNi permanece casi constante (cerca de 45 %) y cae abruptamente a 1% en 30 mol % Ni. Por el contrario el contenido de FeNi_3 aumenta con el incremento de níquel en la mezcla inicial hasta alcanzar cerca del 10 % de presencia en $x = 30$ mol % Ni. Es evidente que la abundancia de níquel en la mezcla favorece la formación de la fase FeNi_3 a costa de níquel en detrimento de la fase FeNi . Estos resultados están en total acuerdo con los resultados encontrados por Dong *et al* (1999).

Las dos fases ricas en níquel tienen una estructura gamma (FCC) con parámetros de red 3.55779 Å y 3.575372 Å respectivamente. Al analizar los

difractogramas reportados por Li ming Li *et al* (2009) nosotros inferimos que las fases FeNi_3 y FeNi están presentes en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$ sintetizadas por estos investigadores Sin embargo debido a la alta intensidad del pico (111) del FeNi_3 respecto al pico máximo (111) del ortosilicato Li ming Li *et al* (2009) lo interpretaron como un cambio estructural en el ortosilicato Nosotros basados en el refinamiento Rietveld sugerimos que estos picos (111) en el difractograma se deben a las fases ricas en níquel FeNi_3 más que a un cambio estructural del LFS

El refinamiento Rietveld también nos da una aproximación aceptable de la cantidad efectiva de níquel que logró ingresar a la estructura del ortosilicato Los valores efectivos encontrados se presentan en la Tabla 10

Tabla 10 Cantidad efectiva de Ni en la estructura del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

x nominal	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
x efectivo	0	0.024	0.087	0.11	0.12	0.16

Estos valores efectivos indican que sólo una fracción del níquel presente en la mezcla inicial ingresa en la estructura del ortosilicato El níquel restante forma parte de las fases ricas en níquel FeNi y FeNi_3 Aun para $x = 0.30$ (nominal) cerca de un 0.16 entra en el ortosilicato sin inducir cambios estructurales contrario a la interpretación dada por Li ming Li *et al* (2009)

Los parámetros de red (a , d , c y β) del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ (Tabla 9) están dentro de los valores reportados en la literatura (Tabla 1) La evolución de los parámetros de red y del volumen de la celda unitaria en función del nivel de níquel se ilustra en la Figura 22

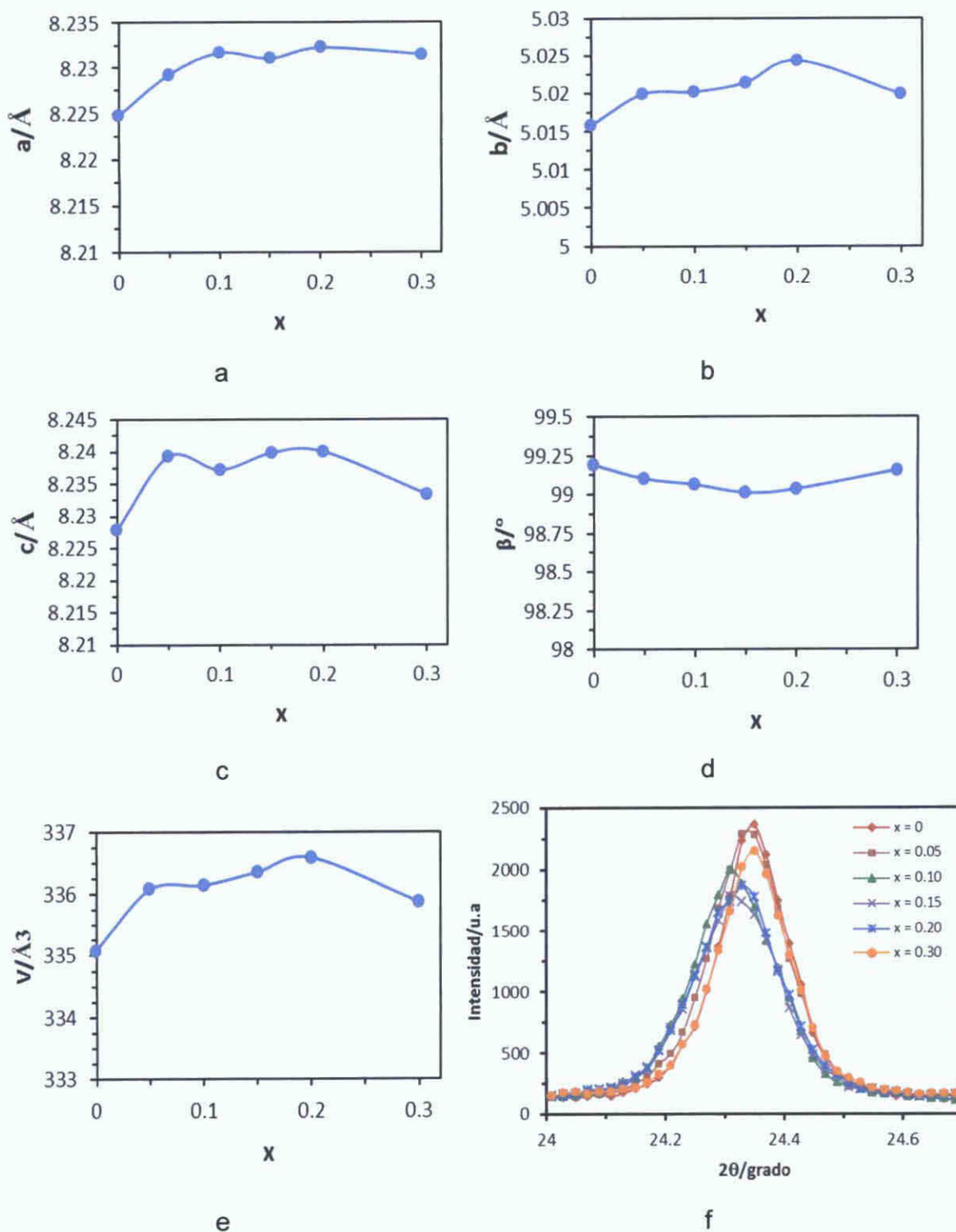


Fig. 22. a, b, c y d) Parámetros de red de la estructura monoclinica $P2_1/n$, e) volumen de la celda unitaria y f) posición del pico de máxima intensidad (111).

La ansta a sufre un incremento a partir de la muestra prístina con el aumento de níquel en la estructura y se estabiliza en $0.10 \leq x \leq 0.30$ alrededor de 8.2315 \AA . El parámetro b tiene un crecimiento más marcado casi lineal entre $0 \leq x \leq 0.20$. Sin embargo para $x = 0.30$ hay un descenso notorio en este parámetro. La ansta c experimenta un salto respecto a la muestra sin dopaje y permanece casi constante ($\cong 8.239 \text{ \AA}$). Pero al igual que b sufre una caída significativa en $x = 0.30$.

El ángulo β tiene una evolución distinta a los parámetros a , b y c . En el intervalo $0 \leq x \leq 0.15$ disminuye con una tendencia casi lineal. Sin embargo en $0.15 \leq x \leq 0.30$ se invierte la tendencia y empieza a crecer también linealmente. Las variaciones en los parámetros de red (a , b , c y β) se resumen en el volumen de la celda unitaria (Fig. 22 e). En general se observa un ligero crecimiento de la celda unitaria con el aumento del contenido de níquel. Para $x = 0.20$ el volumen de la celda aumenta 1.51 \AA^3 respecto a la muestra prístina. Para $x = 0.30$ el volumen de la celda disminuye pero sigue siendo mayor que el de la celda unitaria del ortosilicato sin dopaje.

La Figura 23 ilustra los rangos de variaciones de las distancias Li(1)-O , Li(2)-O , Fe-O , Ni-O y Si-O en función del contenido de níquel en la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$. El tetraedro Si-O_4 es el más pequeño con una distancia promedio de $1.66046(91) \text{ \AA}$ muy estable debido a los fuertes enlaces covalentes Si-O .

Los sitios Fe-O_4 también presentan alta estabilidad frente a los niveles de níquel presentes en la estructura. Los refinamientos Rietveld indican que en promedio la distancia Fe-O es $2.03672(67) \text{ \AA}$ lo que confirma que se trata de

Fe^{2+} , ya que se ha reportado (Eames *et al.*, 2012) que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ tiene una distancia Fe-O aproximada de 2.05 Å, mientras que en una estructura delitiada (LiFeSiO_4) la distancia es menor, 1.92 Å aproximadamente.

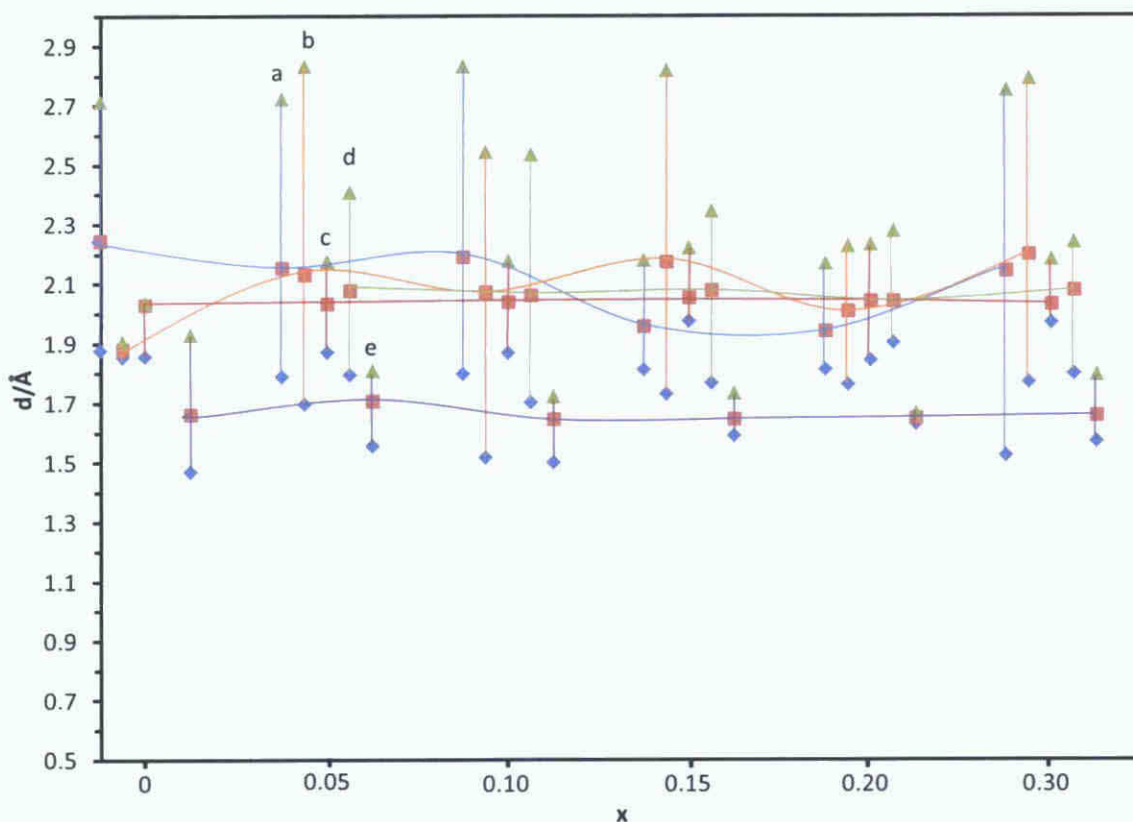


Fig. 23. Rango de variación de las distancias: Li(1)-O (a), Li(2)-O (b), Fe-O (c), Ni-O (d) y Si-O (e) en la estructura de la fase monoclinica $P2_1/n$ del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$. La curva suave une las distancias promedio de cada tetraedro.

La Figura 23 evidencia que el níquel efectivamente ingresa en el sitio del hierro. Sin embargo, a pesar de tener un radio iónico menor (0.55 Å) que el hierro (0.63 Å) en una coordinación IV, la distancia promedio Ni-O [2.0668(7) Å] es ligeramente mayor que la distancia Fe-O. Esto puede deberse a que la interacción electrostática entre los iones Fe^{2+} y Ni^{2+} por el mayor número

atómico del Ni (28) es distinta a la interacción electrostática Fe^{2+} Fe^{2+} lo que da más espacio para los enlaces Ni-O. Esta mayor repulsión electrostática entre los iones Fe^{2+} y Ni^{2+} posiblemente es la responsable del ligero aumento observado en el volumen de la celda unitaria.

Las variaciones en las distancias Li(1)-O y Li(2)-O son más fluctuantes pero en promedio se mantienen cerca de 2.10417(86) Å y 2.07646(66) Å respectivamente. Estas distancias son mayores a las reportadas en la literatura reciente (Eames *et al.* 2012) para una muestra sin dopaje. Por lo tanto se deduce que la magnitud de los enlaces Li-O en los ortosilicatos dopados con níquel en este trabajo es más débil.

Hasta el momento hemos encontrado resultados que nos arrojan información valiosa para una de las preguntas que sustentan este trabajo: ¿mejora el níquel las características fisicoquímicas del ortosilicato? En esta línea hemos encontrado que el volumen de la celda unitaria del LFS aumenta con el contenido efectivo de níquel. Y un aumento en el volumen de la celda unitaria de la estructura conlleva un incremento en la "flexibilidad estructural" lo que significa una mayor estabilidad estructural (sin afectar la fase monoclinica). Es decir, el aumento en los parámetros de red y las distorsiones de los tetraedros de la celda unitaria se traduce en más espacio intersticial para la conducción de los iones de litio (mayor conductividad eléctrica) (Fergus 2010). Además, una menor intensidad en los enlaces Li-O favorece los procesos de liberación e inserción de los iones de litio. Estos dos aspectos positivos se deben reflejar en una mejor capacidad de carga en las muestras dopadas con níquel.

La disminución en el volumen de la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$ respecto a las anteriores indica una baja en la flexibilidad de la estructura pero sigue siendo mejor que la muestra sin dopaje

El tamaño promedio de los cristalitas $\langle \tau \rangle$ fue calculado con la ecuación de Debye-Scherrer

$$\langle \tau \rangle = \frac{\lambda}{B \cos 2\theta} \quad (20)$$

donde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ es la longitud de onda del Cu ($K\alpha_1$) B es el ancho angular (en radianes) y 2θ es la posición del pico más intenso

En la Tabla 11 se muestran los tamaños de cristalito de las muestras sin carbono

Tabla 11 Tamaño de los cristalitas del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

	X					
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
$\langle \tau \rangle / \text{nm}$	60.94	60.55	58.05	53.81	55.35	64.59

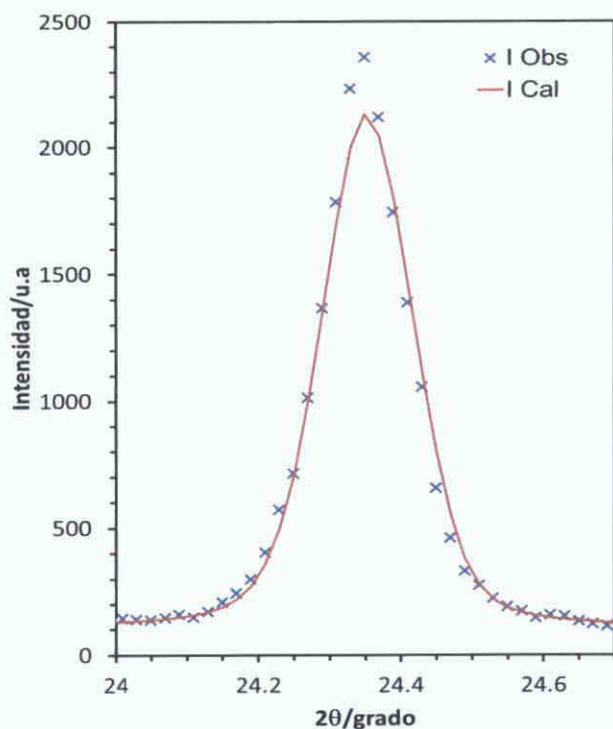
Se observa en general un tamaño de cristalito promedio alrededor de 59 nm por lo que pueden ser consideradas muestras nanométricas. Además, no parece existir una relación clara entre el tamaño del cristalito y el aumento del nivel de níquel respecto a la muestra pristine. Estos resultados confirman que las condiciones de síntesis fueron iguales para todas las muestras.

4 1 1 3 Refinamiento Rietveld con dos fases $P2_1/n$

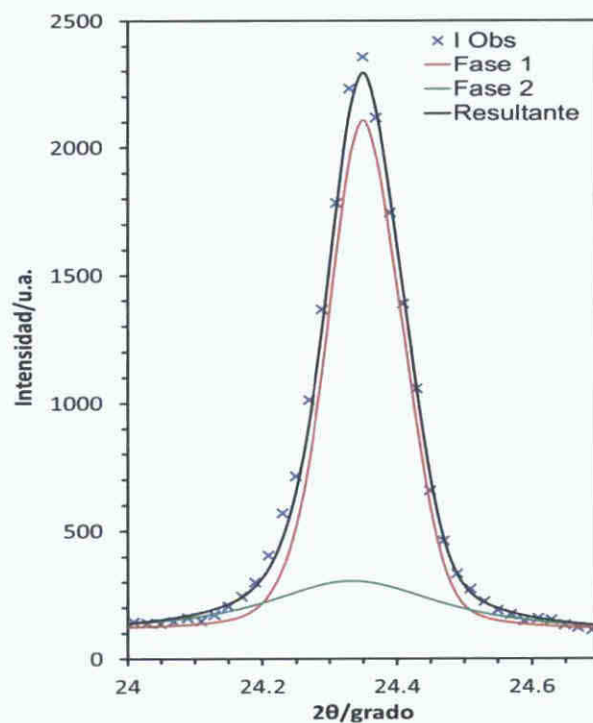
En la Figura 20 (pág 69) se puede apreciar que a pesar de tener refinamientos muy buenos el modelo teórico (generado por GSAS) no alcanza la intensidad experimental. La diferencia (entre los valores experimentales y los teóricos) es más notoria en la línea más intensa característica del ortosilicato plano (111). En este pico se observa cierto grado de asimetría que no se debe a la existencia de los dos picos $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. Es posible que esta asimetría señale la existencia de una distribución de fases monoclinicas $P2_1/n$ con parámetros de red muy cercanos. Por lo tanto es de esperar que el modelo teórico con una sola fase $P2_1/n$ no satisfaga completamente los valores observados.

Para verificar esta hipótesis hicimos un refinamiento con dos fases monoclinicas $P2_1/n$ # 1 y $P2_1/n$ # 2. En la Figura 24 se muestra la comparación entre el refinamiento con una fase y el refinamiento con dos fases $P2_1/n$ en las muestras Li_2FeSiO_4 y $Li_2Fe_{0.95}Ni_{0.05}SiO_4$. Destacamos el pico más intenso –plano (111) ya que es donde la diferencia entre las amplitudes teóricas y experimentales es mayor en el refinamiento con una sola fase monoclinica.

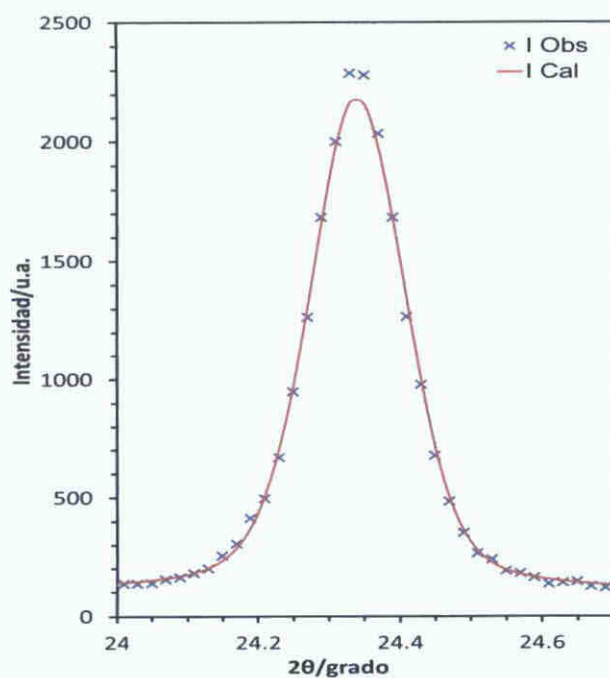
En la Figura 25 se presentan los difractogramas completos refinados con dos fases $P2_1/n$ # 1 y $P2_1/n$ # 2. El mejor ajuste entre el modelo teórico (generado por GSAS) y la data experimental se refleja en los valores de χ^2 y $R(F^2)$ –Tabla 12 que están más cerca de la unidad respecto a los valores de χ^2 y $R(F^2)$ obtenidos en el refinamiento con una sola fase. La información sobre las cantidades de cada fase y los parámetros de red se resume en las Tablas 12 y 13 respectivamente.



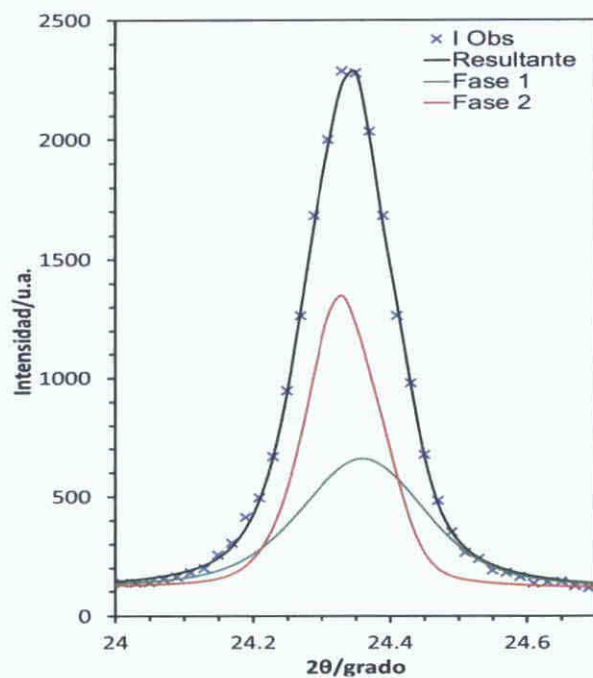
a



b



c



d

Fig. 24. a) Muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ refinada con una fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$, y con dos fases monoclinicas (b). Las gráficas c y d corresponden a la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ refinadas con una y dos fases $\text{P2}_1/\text{n}$, respectivamente.

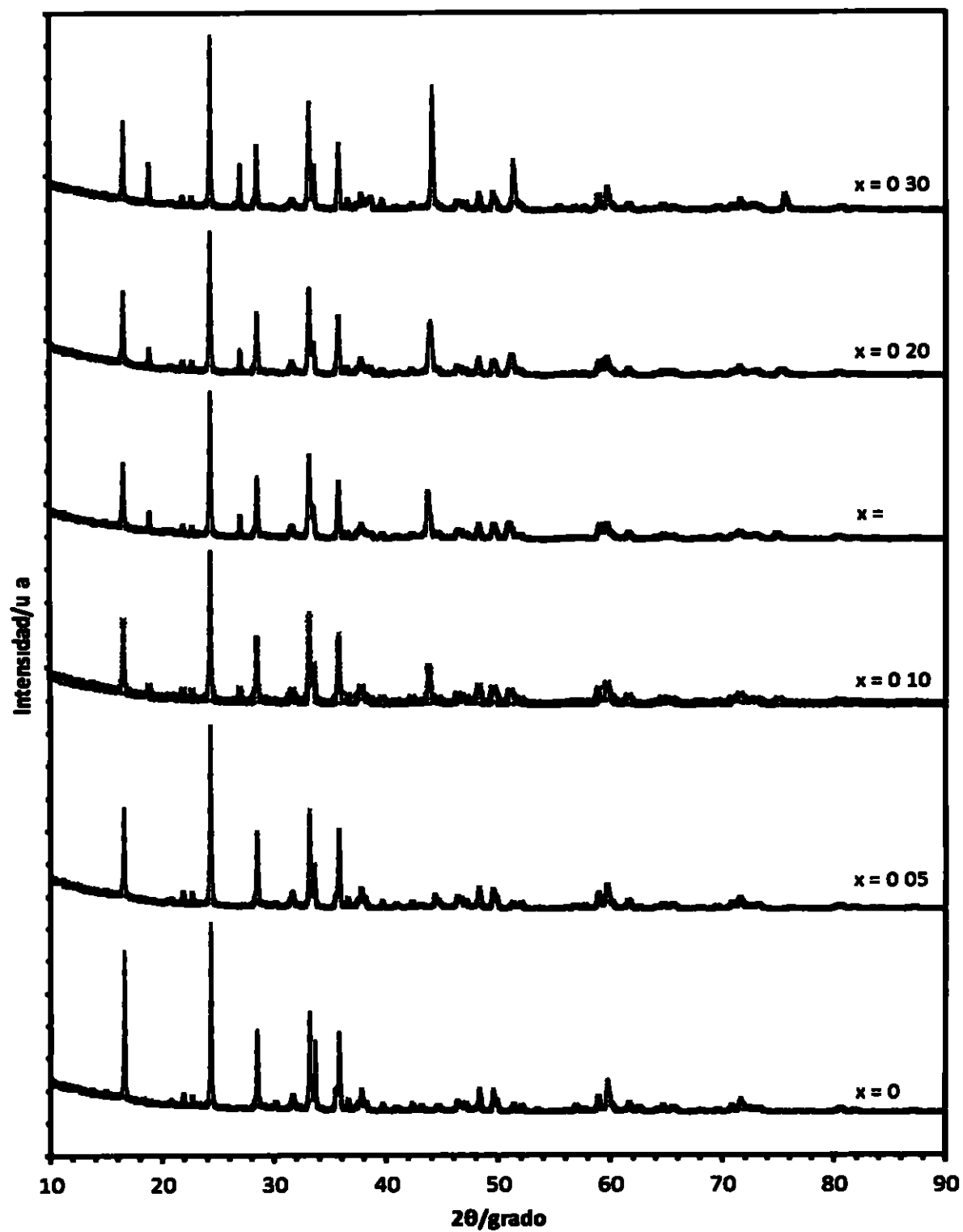


Fig 25 Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ refinadas con dos fases monoclinicas $\text{P2}_1/\text{n}$. Los puntos azules son experimentales y la línea negra continua es el refinamiento

Tabla 12 Cantidades de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ con dos fases monoclinicas ($\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2)

Fases	X					
	0	0 05	0 10	0 15	0 20	0 30
$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	52 40	52 76	39 91	33 28	36 72	36 31
$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	43 25	44 16	50 16	46 76	43 35	31 52
Li_2SiO_3	—	—	4 83	9 91	11 01	18 60
$\text{Fe}_2 5\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$	4 35	1 80	—	—	—	—
Ni	—	1 28	—	—	—	—
FeNi	—	—	3 57	6 69	4 56	3 97
FeNi_3	—	—	1 53	3 36	4 36	9 60
Chr^2	1 151	1 012	1 027	1 051	1 010	1 070
$\text{R}(\text{F}^2)$	0 0998	0 0587	0 0916	0 0734	0 0835	0 0781

Tabla 13 Parámetros de red de las fases $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2

x	Fase	a/Å	b/Å	c/Å	β°
0	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 232300	5 021634	8 232936	99 2210
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 245278	5 021587	8 232290	99 0435
0 05	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 231099	5 015963	8 235248	99 2245
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 244235	5 022919	8 228554	98 9420
0 10	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 220968	5 016784	8 240713	99 2068
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 246216	5 024888	8 229917	98 8712
0 15	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 224365	5 017770	8 239176	99 1403
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 245597	5 024841	8 231025	98 8114
0 20	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 227946	5 017818	8 235452	99 2011
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 247107	5 029146	8 230613	98 8153
0 30	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 1	8 226318	5 015684	8 236539	99 2413
	$\text{P2}_1/\text{n}$ # 2	8 239447	5 026413	8 224304	99 0097

La Figura 26 muestra la vanación (%) de las cantidades de las dos fases $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2 a medida que se aumentó la cantidad de níquel en la mezcla inicial. La figura 26 ilustra también la evolución de los parámetros de red y del volumen de la celda unitaria de cada fase.

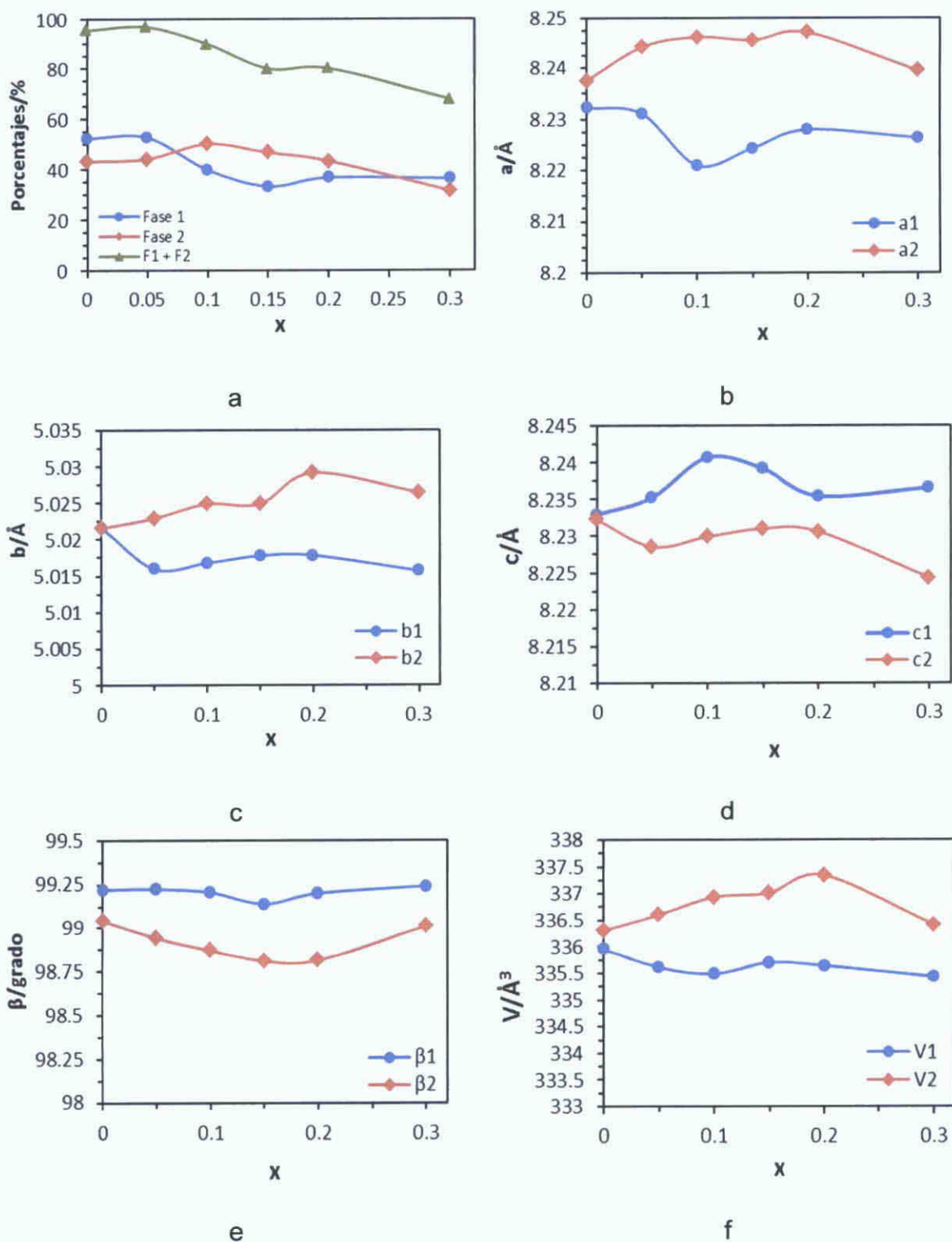


Fig. 26. a) Cantidades de las fases monoclinicas $P2_1/n$ # 1 y $P2_1/n$ # 2 en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$. Las gráficas b, c, d y e muestran los parámetros de red en función de la cantidad de níquel y f) muestra el volumen de la celda de cada una de las fases.

Una comparación entre las cantidades relativas (%) de las dos fases monoclinicas en este refinamiento con las cantidades del refinamiento en base a una fase monoclinica (Tabla 8 pág 70) refleja una total concordancia entre las cifras. Las variaciones porcentuales entre los dos refinamientos no superan el tres por ciento (3 %) de error propio de la difracción de rayos X. Por lo tanto es un refinamiento Rietveld confiable que permite corroborar el efecto del níquel sobre la estructura del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$.

Los parámetros de red b y c de las dos fases $\text{P2}_1/\text{n}$ son prácticamente iguales en la muestra prístina ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) por lo que no se observa una distribución clara de fases monoclinicas en este ortosilicato. Sin embargo para las muestras con Ni hay diferencias claras en los parámetros de red de las dos fases $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2. Las aristas a y b de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 tienen un valor más bajo que los correspondientes de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2 mientras que los parámetros b y β de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 presentan valores superiores a los de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2. Pero los valores del volumen que resume todos los parámetros indican que la celda unitaria de la estructura $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2 es más grande respecto a la celda de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 y tiende a crecer ligeramente con el aumento de níquel en la muestra. Mientras que el volumen de la celda unitaria de la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 no muestra cambios con la cantidad de níquel.

Este análisis del refinamiento Rietveld con dos estructuras $\text{P2}_1/\text{n}$ indica que el ortosilicato dopado con Ni presenta una distribución estructural de cristalización. Además sugiere que una parte de la muestra refleja la presencia del níquel dopante mientras otra parte no evidencia la presencia del dopante.

4 1 2 Espectroscopia Mössbauer

Las medidas Mössbauer de las muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ se presentan en la Tabla 14 y los espectros se ilustran en la Figura 27. Los parámetros de desplazamiento del centroide (CS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) confirman la presencia del ortosilicato en la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ en todas las muestras. Además, a partir de $x = 0.10$ se detecta la presencia de las fases ricas en níquel Fe-Ni, confirmando los resultados de DRX.

En la muestra prístina ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) las medidas Mössbauer señalan que cerca del 92.6 % corresponde a la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$. Los parámetros Mössbauer $\text{QS} = 2.3972 \text{ mm/s}$ y $\text{CS} = 0.9521 \text{ mm/s}$ se asocian al Fe^{2+} en un arreglo tetraédrico, en acuerdo con los reportes en la literatura. Esta cifra está muy cerca del porcentaje encontrado con DRX (96.68 %) y ratifica la pureza de la muestra prístina.

Mössbauer confirma la presencia de la magnetita litiada superparamagnética (singletes DS1 y DS2) en vez de la forma ferromagnética común. La magnetita litiada $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ se forma por la inserción de iones de litio en las vacancias de la magnetita pura Fe_3O_4 y generalmente es una ferrita ferromagnética débil (Betancur *et al.* 2002) que presenta dos sextetos Mössbauer característicos. Uno corresponde al Fe^{3+} en un arreglo tetraédrico (sitio A) con campo hiperfino aproximado de 49 T y IS de 0.15 mm/s. El segundo corresponde a la combinación de Fe^{3+} y Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2.5+}$) en arreglos octaédricos (sitio B) en iguales proporciones con $\text{Hf} \approx 46 \text{ T}$ y $\text{IS} \approx 0.56 \text{ mm/s}$. En el caso de

la $\text{Li}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$ se ha reportado campos hiperfinos aproximados de 49.5 T para el

sitio A y 49.9 T para el sitio B (Widatallah et al. 2001)

Tabla 14 Resultados Mössbauer a temperatura ambiente del $\text{Li}_2\text{Fe}_1\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

x	Sitio	<CS> mm/s	<QS> mm/s	σ^a m/s	<H> T	T °C	A %	χ^2_{red}
0	QSD1	0.952(1)	2.397(2)	0.16(1)			92.6	1.23
	DIS1	1.08(7)		0.8(17)			4.0	
	DIS2	0.80(6)		1.1(15)			3.4	
0.05	QSD1	0.943(10)	2.37(3)	0.14(4)			55.8	0.93
	QSD2	0.96(3)	2.43(6)	0.19(12)			40.6	
	QSD3	0.13(6)	1.14(6)	0.19(12)			3.6	
0.10	QSD1	0.952(4)	2.372(12)	0.14(4)			52.1	0.88
	QSD2	0.94(2)	2.41(5)	0.25(10)			27.6	
	QSD3	0.40(6)	0.83(8)	0.57(15)			5.8	
	HFD1	0.00(3)	0.01(3)		30.3(2)	2.51(30)	14.5	
0.15	QSD1	0.945(5)	2.36(2)	0.13(5)			42.8	0.60
	QSD2	0.937(1)	2.42(5)	0.24(8)			35.0	
	QSD3	0.40(11)	0.76(16)	0.40(22)			2.9	
	HFD1	0.01(2)	0.01(2)		30.4(2)	2.12(27)	19.3	
0.20	QSD1	0.964(1)	2.416(2)	0.12(1)			81.0	1.16
	HFD1	0.02(2)	0.01(2)		30.8(18)	2.20(59)	15.8	
					29.0(11)	1.2(2)	3.2	
0.30	QSD1	0.968(2)	2.421(3)	0.16(1)			79.8	0.76
	QSD2	0.10(11)	1.03(17)	0.39(23)			3.0	
	HFD1	0.02(2)	0.01(2)	1.57(23)	28.5(2)	0.35(20)	17.2	

<CS> comentario isomérico con respecto al α Fe <QS> valor promedio del desdoblamiento cuadrupolar del sitio cuadrupolar <e> valor promedio del momento cuadrupolar del sitio magnético <H> valor promedio del campo hiperfino magnético del sitio σ anchura gaussiana (desviación estándar) del sitio cuadrupolar o magnético y A contribución del sitio al área del espectro

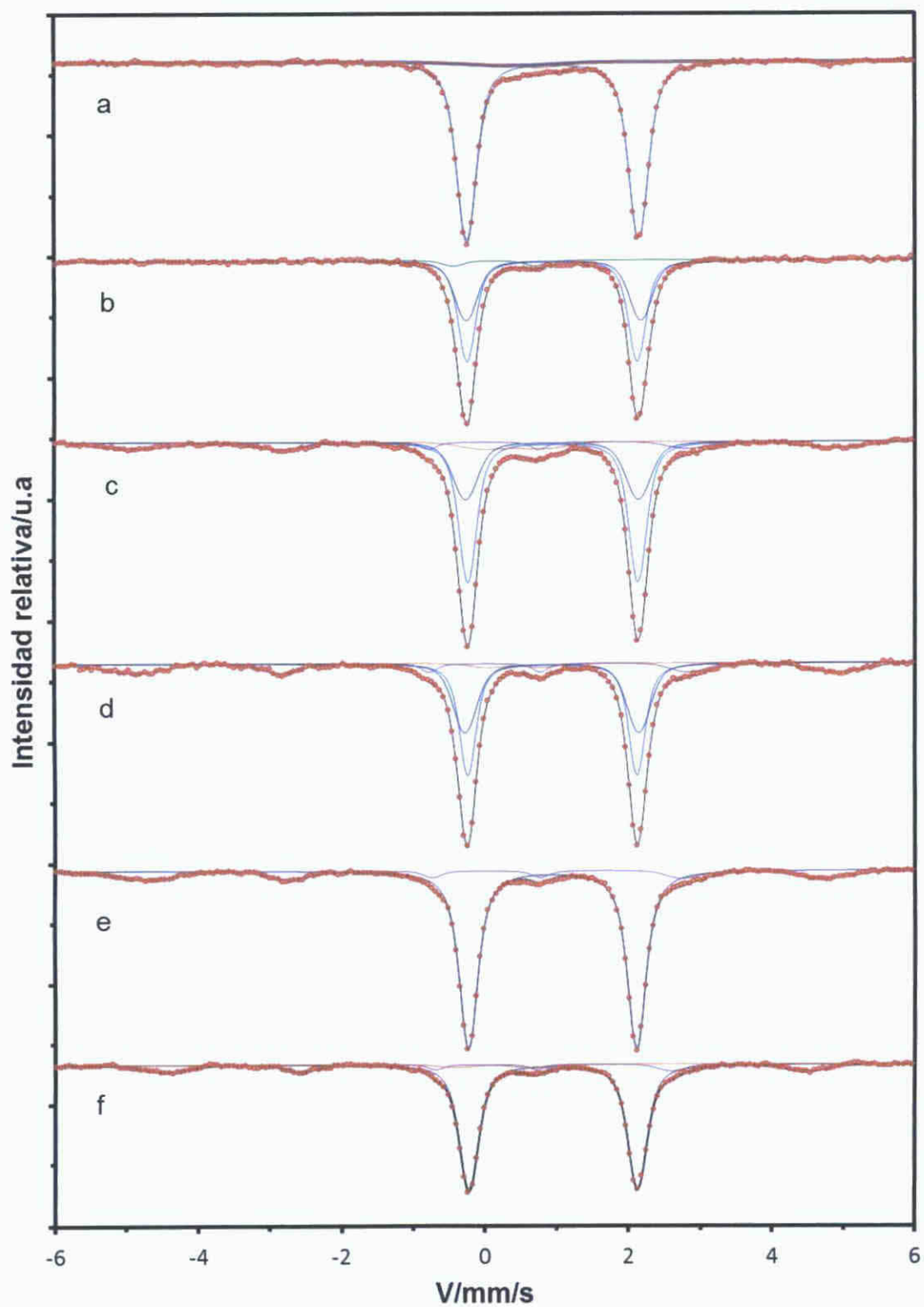


Fig. 27. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de: a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$, d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$, e) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{SiO}_4$, f) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$.

Al analizar el espectro Mössbauer de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ podemos explicar la ausencia de los sextetos de la $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ desde dos puntos de vista 1 por el rango de energías usado en este trabajo (-6 mm/s a 6 mm/s) Para capturar un campo hiperfino de aproximadamente 50 T se necesita un rango de energía más amplio (10 mm/s a 10 mm/s) Sin embargo se debió observar por lo menos las cuatro líneas internas del sexteto lo que descarta esta explicación 2 Las muestras fueron molidas inicialmente por aleamiento mecánico (A M) lo que puede producir desordenes estructurales magnéticos importantes (Chicinas 2006) como superparamagnetismo a temperatura ambiente por tamaño de grano muy pequeño Este superparamagnetismo es el responsable del doble singlete como fue observado por Fontcuberta & Rodríguez 1986

En las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Si}_{0.10}\text{O}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$ el mejor ajuste Mössbauer se logró con dos fases monoclinicas $\text{P2}_1/\text{n}$ (Tabla 14) Este resultado da sustento adicional a nuestro modelo sobre la existencia de una distribución en los parámetros de red que pueden ser agrupados minimo en dos fases monoclinicas muy cercanas El sitio QSD1 con QS más bajo corresponde a la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 1 que no tiene el dopante de Ni con celda unitaria más pequeña Mientras que el sitio QSD2 está asociado a la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ # 2 cuya celda unitaria es más grande y refleja la mayor distorsión en el tetraedro del Fe^{2+} por la incorporación del Ni

En las muestras $x = 0.20$ y $x = 0.30$ Mössbauer no logra resolver la presencia de las dos fases monoclinicas Sin embargo los valores del desdoblamiento cuadrupolar 2.416 mm/s y 2.4213 mm/s respectivamente

reflejan un valor medio ponderado por los porcentajes relativos entre 2.37 mm/s y 2.43 mm/s asociados a los sitios QSD1 y QSD2

Los incrementos en los desdoblamientos cuadrupolares evidencian que la simetría de los sitios tetraédricos del Fe^{2+} se ve afectada por la incorporación del níquel en la estructura del ortosilicato como se vio en DRX

Los parámetros Mössbauer también sugieren la presencia del ortosilicato delitiado ($\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$) en algunas de las muestras. En el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ aparece un sitio QSD3 con $\text{CS} = 0.136$ mm/s y $\text{QS} = 1.146$ mm/s que corresponde a un Fe^{3+} en un ortosilicato parcialmente delitiado LiFeSiO_4 (Wu *et al.* 2012). En las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ los parámetros del sitio QSD3 cambian a $\text{CS} = 0.40(6)$ mm/s $\text{QS} = 0.83(8)$ mm/s y $\text{CS} = 0.40(11)$ mm/s $\text{QS} = 0.76(16)$ mm/s respectivamente. Estos valores también se asocian al Fe^{3+} en la estructura LiFeSiO_4 . Wu *et al.* (2012) interpretan estas fases delitiadas como productos de la oxidación superficial del LFS por exposición prolongada al aire. Sin embargo reportan porcentajes muy altos respecto a los encontrados en este trabajo por lo que consideramos que el efecto oxidante en nuestras muestras fue mínimo.

Los componentes con campos hiperfinos H_f que aparecen en las muestras a partir de $x = 0.10$ corresponden a las fases ricas en níquel FeNi (FCC) y FeNi_3 (FCC). Las variaciones observadas en las intensidades de los campos H_f reflejan las cantidades relativas de cada aleación en la muestra final. Generalmente un incremento en el contenido de níquel en las aleaciones Fe-Ni tiene un efecto diluyente sobre el momento magnético del hierro (campo

hiperfino de menor intensidad) Esto se debe a que el níquel modifica la vecindad del hierro y genera un ordenamiento estructural magnético (Baldokhin *et al* 1999)

Puede verse que en las muestras con $x = 0.10$ y $x = 0.15$ domina el campo magnético más intenso de $30.3(2)$ T y $30.4(2)$ T respectivamente. Estos campos altos están asociados a la estructura del FeNi que presenta un menor contenido de níquel respecto al FeNi_3 . En $x = 0.20$ Mössbauer resuelve la existencia de dos campos hiperfinos [$30.8(18)$ T y $29.0(11)$ T] que corresponden al FeNi y FeNi_3 respectivamente. Mientras que en la muestra $x = 0.30$ sólo se ve el campo menor [$28.5(2)$ T] asociado al FeNi_3 .

Estos resultados corroboran los resultados de DRX donde se encontró que la fase FeNi predomina en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ respecto a la fase FeNi_3 (Fig. 21 pág. 71) mientras que en $x = 0.20$ ambas fases tienen porcentajes relativamente cercanos y en $x = 0.30$ es el FeNi_3 quien predomina.

4.1.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de las muestras sin carbono se presentan en la Figura 28. La forma de estos espectros se debe principalmente a los modos de vibración propios (internos) del $(\text{SiO}_4)^{4-}$ comprendidos entre 1000 cm^{-1} y 800 cm^{-1} y los del Metal Oxígeno (M-O) comprendidos entre 800 cm^{-1} y 550 cm^{-1} (Zaghib *et al* 2006, Lv *et al* 2011). En este último rango de energías están los enlaces Fe-O y Ni-O. Las vibraciones O-Si-O en las que el Si también

se desplaza ligeramente del punto cero están en la región $510\text{ cm}^{-1} - 575\text{ cm}^{-1}$ (Zaghib *et al* 2006)

La muestra prístina $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ presenta un espectro IR correspondiente a la fase $\text{P2}_1/\text{n}$ con alta pureza en acuerdo con los resultados reportados por Deng *et al* (2011) La semejanza del espectro IR del resto de las muestras respecto a la muestra prístina confirma la formación de la fase monoclinica en cada una de ellas En todos los IR se observan picos en 1512 cm^{-1} y 1440 cm^{-1} asociadas al carbonato de litio Li_2CO_3 Deng *et al* (2011) sugiere que el carbonato de litio se produce por la oxidación superficial del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (Fe^{2+}) en contacto con aire cuyos productos finales son LiFeSiO_4 (Fe^{3+}) y Li_2CO_3 Esta explicación es consistente con las medidas Mössbauer en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ donde se detectó la presencia de ortosilicato delitiado $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ Sin embargo los resultados de microscopía Mössbauer para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$ no indican la presencia de LiFeSiO_4 por lo tanto consideramos que el Li_2CO_3 es una fase formada durante la síntesis al igual que la magnetita litiada $\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$

Difracción de rayos X no detectó la presencia de Li_2CO_3 en las muestras quizá porque se encuentra en cantidades muy pequeñas y las líneas típicas de su difractograma tienden a desaparecer frente a otras fases presentes en la mezcla aun para porcentajes relativamente altos (Pasierb *et al* 2001) Es decir sus picos más intensos coinciden con los picos del ortosilicato y por lo tanto no pueden ser detectados con facilidad

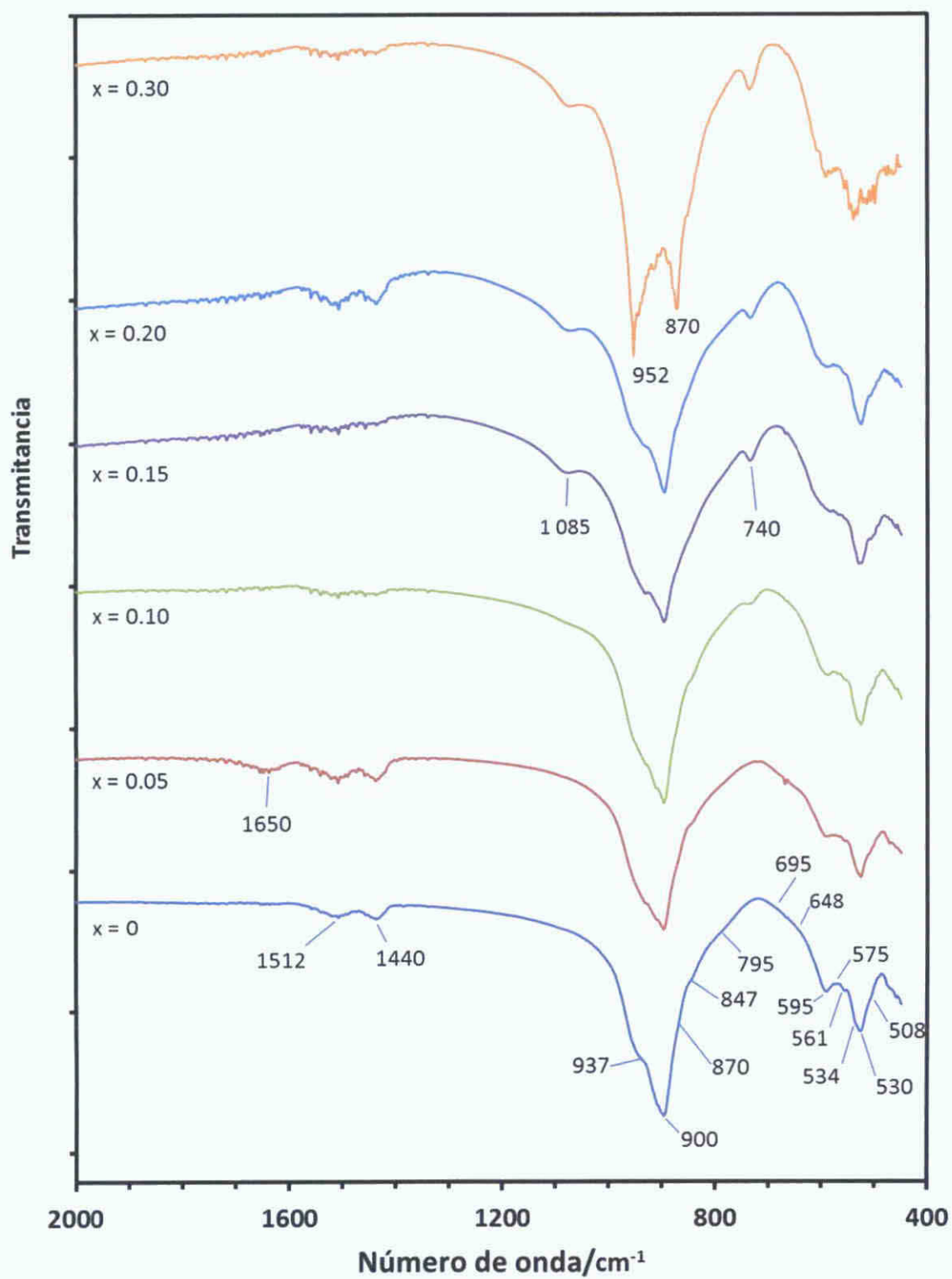


Fig. 28. FTIR de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$.

Otra explicación del porqué DRX no detectó al carbonato de litio puede estar en el tamaño de los granos. Es posible que el Li_2CO_3 sea amorfo debido a los granos extremadamente pequeños como fue reportado por Ensling *et al* (2009) quienes estudiaron las superficies del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con XPS (X Ray photoelectron spectroscopy) y encontraron partículas de Li_2CO_3 recubriendo los granos del ortosilicato.

La presencia del carbonato de litio Li_2CO_3 en las muestras nos sugiere que además de la oxidación del ortosilicato una pequeña fracción de Li_2SiO_3 posiblemente a nivel superficial se descompone en LiO_2 y SiO_2 a pesar de su alta estabilidad a temperaturas inferiores a 1 400 °C (Cruz *et al* 2006). Aparentemente el LiO_2 atrapa CO_2 y forma el carbonato de litio tal como fue observado por Cruz *et al* (2006). Esto sugiere que el origen del Li_2CO_3 en nuestras muestras puede estar en la oxidación superficial del ortosilicato.

No se observan los picos característicos del carbono ($1\,340\text{ cm}^{-1}$ y $1\,594\text{ cm}^{-1}$) (Bai *et al* 2012) por lo que descartamos la presencia del carbono residual en las muestras en acuerdo con los resultados de DRX.

Los picos en $1\,085\text{ cm}^{-1}$ y 740 cm^{-1} son propios del metasilicato de litio Li_2SiO_3 debido a las interacciones $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Estos picos aparecen a partir de la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ en acuerdo con difracción de rayos X indicando la presencia de este precursor en el producto final. FTIR no detecta la presencia de Li_2SiO_3 en las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$.

En la región $\text{Si}-\text{O}$ se identifican los picos 847 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 900 cm^{-1} y 937 cm^{-1} correspondientes a los modos de estiramiento y relajaciones.

fundamentales del $(\text{SiO}_4)^{4-}$ En esta zona se aprecia una leve disminución en la intensidad de las líneas de absorción debido a que la cantidad del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ disminuye con el nivel de níquel presente en la mezcla inicial

En la zona Fe-O (800 cm^{-1} y 550 cm^{-1}) se registran los picos 795 cm^{-1} , 648 cm^{-1} y 595 cm^{-1} . Hay una variación mínima en la intensidad y posición de estos picos (alrededor de 600 cm^{-1}) con la cantidad de níquel presente en la muestra. Obsérvese que el cambio es muy ligero en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ respecto a la $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, lo que indica variaciones insignificantes en la cantidad de sitios Fe-O ya que las cantidades efectivas de níquel son muy bajas. Los cambios son ligeramente notorios en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4$ donde hubo un mayor ingreso de níquel en la estructura. Esto es una evidencia de que el níquel sustituye al hierro y por lo tanto aparecen energías relacionadas con los enlaces Ni-O.

4.1.4 Magnetometría

4.1.4.1 Curvas de magnetización

Las curvas de magnetización (M vs H) para las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ aparecen en la Figura 29. Por claridad, la curva de magnetización de la muestra pristine se presenta en la Figura 30. Algunos parámetros importantes se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15 Parámetros magnéticos de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

Muestra	$M_0/\text{emu/g}$	H_c/Oe		χ
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	7.5×10^{-4}	310	310	3×10^{-5}
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$	1.25×10^{-3}	145	145	3×10^{-5}
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$	3.8×10^{-3}	-48	48	3×10^{-5}
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$	3.0×10^{-3}	30	30	4×10^{-5}

M_0 magnetización inicial H_c campo coercitivo

La muestra sin dopaje $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (con alta pureza según DRX y EM) presenta una magnetización inicial prácticamente nula ($7.5 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$) y un pequeño ciclo de histéresis (Fig. 30) con campos coercitivos bajos de 310 Oe y 310 Oe. La muestra prístina no presenta saturación aun para campos magnéticos H muy altos en concordancia con los resultados reportados por Lv *et al* (2011). Además, los niveles de magnetización M son pequeños (susceptibilidad magnética específica $\chi \cong 3 \times 10^{-5}$) por lo que se concluye que el ortosilicato es un material paramagnético a temperatura ambiente.

El ciclo de histéresis (Figura 30) corresponde a un material ferromagnético que asociamos con la magnetita litiada ($\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$). Los estudios de Vucinic *et al* (2006) muestran que la magnetita litiada $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (formada por la inserción de Li en las vacancias de Fe_3O_4) es una Li-ferrita con una temperatura de Néel alta ($T_N = 640^\circ\text{C}$) por lo que manifiesta su carácter magnético a temperatura ambiente.

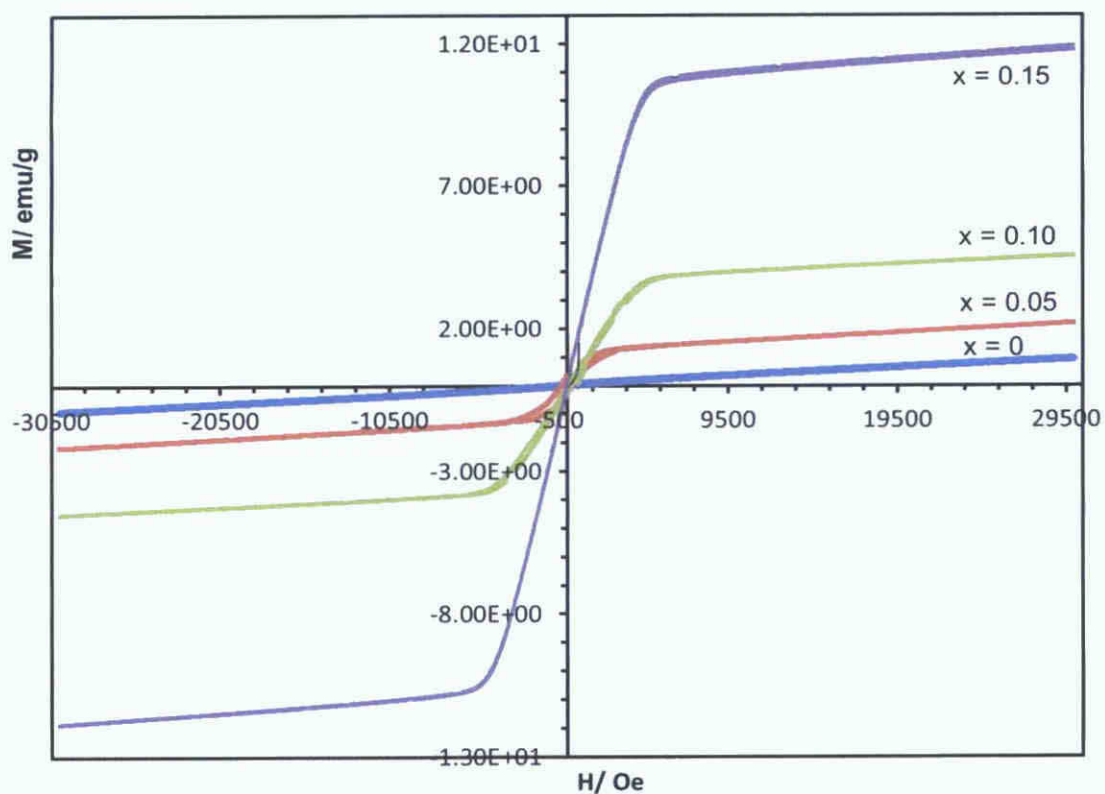


Fig. 29. Curvas de magnetización a 300 K de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$, con $x = 0, 0.05, 0.10$ y 0.15 .

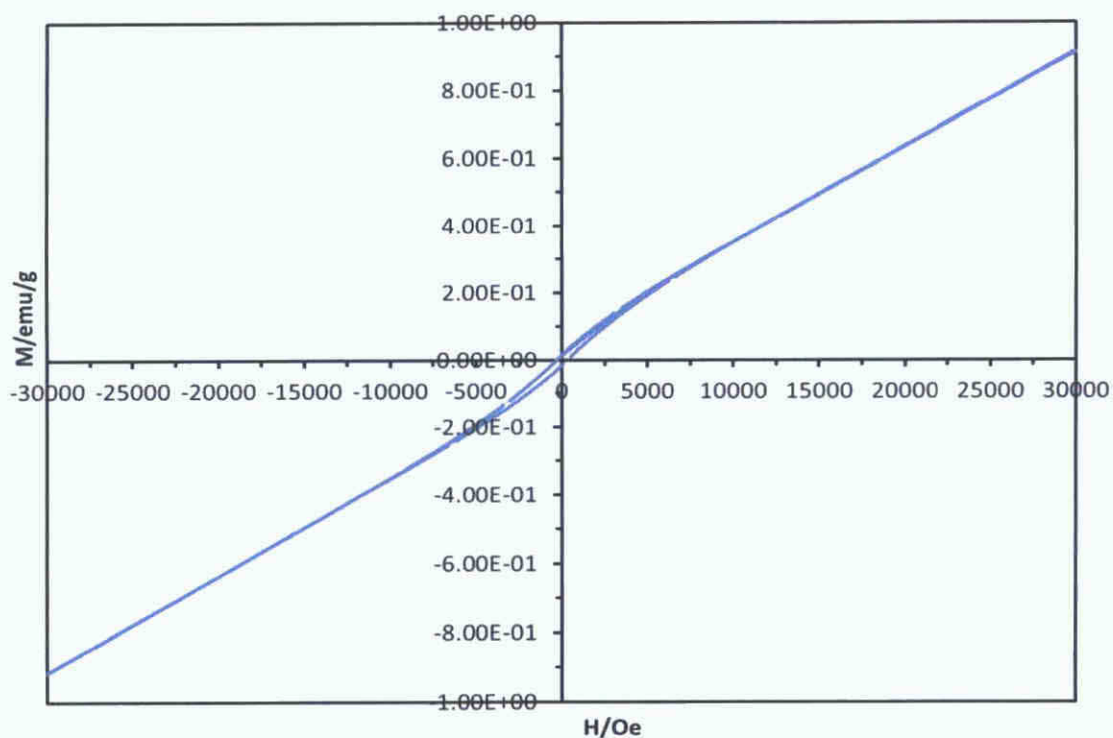


Fig. 30. Curva de magnetización a 300 K de la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

El ortosilicato dopado al 5 mol % de Ni ($\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$) presenta una magnetización inicial baja (alrededor de 1.25×10^{-3} emu/g). También se observa (Fig. 29) el pequeño ciclo de histéresis con campos coercitivos de 145 Oe y 145 Oe. Este componente ferromagnético de la gráfica M vs H lo asociamos a la mezcla de magnetita litiada ($\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$) que está presente en esta muestra aunque en menor cantidad que en la muestra sin dopaje y níquel metálico. La presencia del níquel explica el aumento en la magnetización M respecto a la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y la disminución del campo de saturación ya que es conocido que el níquel es un ferromagnético blando.

La muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ tiene una magnetización inicial de 3.8×10^{-3} emu/g y entre -5 000 Oe y 5 000 Oe la gráfica M vs H (Figura 29) refleja una contribución ferromagnética con campos coercitivos muy pequeños de -48 Oe y 48 Oe. La estrechez del ciclo de histéresis es tan marcada que parece un comportamiento paramagnético (casi lineal). Sin embargo, el cambio de pendiente alrededor de 5 000 Oe descarta una naturaleza totalmente paramagnética en esta zona. Se observa la coexistencia de ferromagnetismo (fases Fe-Ni) y paramagnetismo (ortosilicato). Esta contribución ferromagnética está asociada principalmente al FeNi y en menor porcentaje al FeNi_3 según las fracciones detectadas con DRX y EM.

En la región por encima de los 5 000 Oe la tendencia lineal (paramagnética) corresponde al $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ con una susceptibilidad magnética específica aproximada de 3×10^{-5} .

La curva M vs H para el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ presenta una magnetización inicial de 5×10^{-3} emu/g y un ciclo de histéresis extremadamente estrecho (con campos coercitivos de 30 Oe y 30 Oe). A pesar de los campos coercitivos bajos esta muestra presenta un aumento en la magnetización respecto a la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$. Este aumento en la magnetización indica un ordenamiento magnético en la fase ferromagnética lo que encaja muy bien con los resultados de DRX donde se encontró un aumento relativo de la fase FeNi_3 (ordenada). Este aumento de la contribución magnética de la fase ordenada FeNi_3 también fue observado con espectroscopia Mössbauer.

El comportamiento lineal sin saturación de la gráfica M vs H ratifica el carácter paramagnético del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$. Además la semejanza en los valores de la susceptibilidad magnética específica $\chi \cong 3 \times 10^{-5}$ en las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4$ sugiere que la incorporación del níquel en el ortosilicato a estos niveles no causa cambios estructurales que modifiquen significativamente el carácter magnético del ortosilicato. Un ligero cambio se observa en la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4$ donde la susceptibilidad bajó a $\chi \cong 4 \times 10^{-5}$.

4.1.4.2 Curvas ZFC y FC

Medidas de magnetización en función de la temperatura (M vs T) fueron realizadas en la muestra de referencia $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. En la Figura 31 se presentan las curvas de enfriado sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling ZFC) y de enfriado con campo magnético aplicado (Field Cooling FC).

De la coincidencia de las curvas ZFC y FC en todo el rango de temperaturas se desprenden tres resultados importantes 1 que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es un material paramagnético a temperatura ambiente pero es anti ferromagnético por debajo de $T_N = 23 \text{ K}$ Esto se observa en la curva FC donde queda claro el dominio de la energía de alineación anti ferromagnética de los momentos (más baja) sobre la energía de alineación de los momentos con el campo aplicado H a temperaturas inferiores a la temperatura de Néel (T_N) Estos resultados corresponden muy bien con los reportados por Zaghib *et al* (2006) quienes observaron la naturaleza anti ferromagnética del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ con una temperatura Néel aproximada de 25 K 2 la similitud en los valores de las curvas ZFC y FC en la región de temperaturas por encima de 23 K refleja una gran uniformidad en el tamaño de los cristaltos del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Una amplia distribución en el tamaño de los granos (Socolovsky *et al* 2003) produce una separación de las curvas ZFC y FC a una temperatura T_{irr} (temperatura de irreversibilidad) Mientras más amplia sea la distribución del tamaño de grano la temperatura T_{irr} se desplaza hacia temperaturas más altas Pero si la distribución de tamaños es estrecha las curvas permanecen juntas hasta valores cercanos a T_N (Socolovsky *et al* 2003) Dado que casi no se observa una temperatura T_{irr} podemos decir que la distribución en el tamaño de los cristaltos en la muestra $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es muy estrecha (alrededor de 60 nm segun DRX) 3 No hay otras fases (distintas al LFS) presentes en la muestra en cantidades significativas como para modificar el comportamiento antiferromagnético del material Por lo tanto las curvas ZFC y FC confirman la alta pureza de la muestra prístina $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

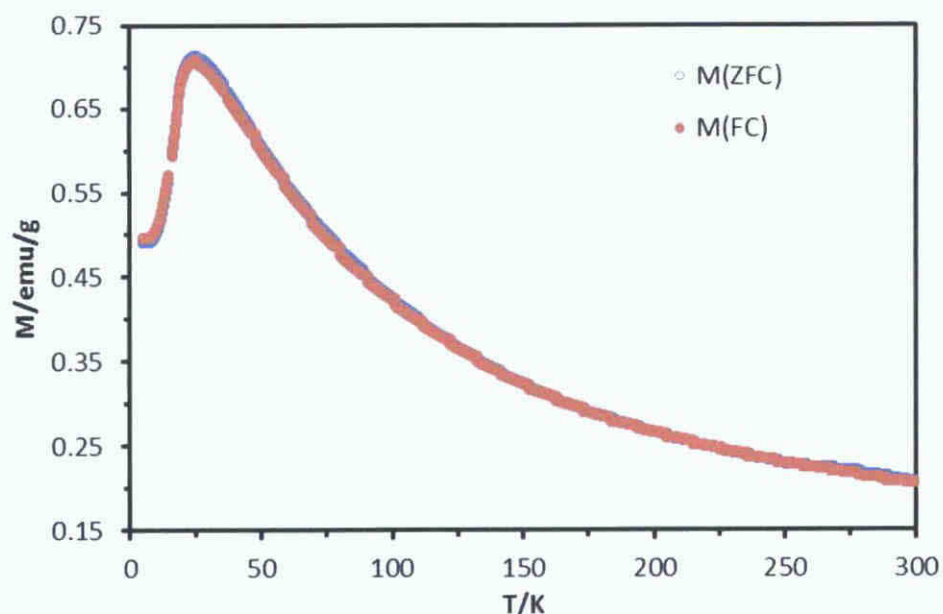


Fig. 31. Curvas de ZFC (círculo sin relleno) y FC (círculo relleno), con $H = 5\,000\text{ Oe}$, de la muestra prístina $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

4.2. Muestras recubiertas con carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$

4.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras de ortosilicato recubiertos con carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ se presentan en la Figura 32. En la Tabla 16 se resumen los resultados del refinamiento Rietveld, en lo referente a las cantidades de las diversas fases identificadas, y en la Tabla 17 se muestran la estructura, el grupo espacial y los parámetros de red de cada fase. Los valores de χ^2 muy cercanos a la unidad (1) y la diferencia de amplitudes $R(F^2)$ (experimental – teórico) menor que 0.10 indican que son buenos refinamientos muy confiables (Pérez & Colorado, 2011).

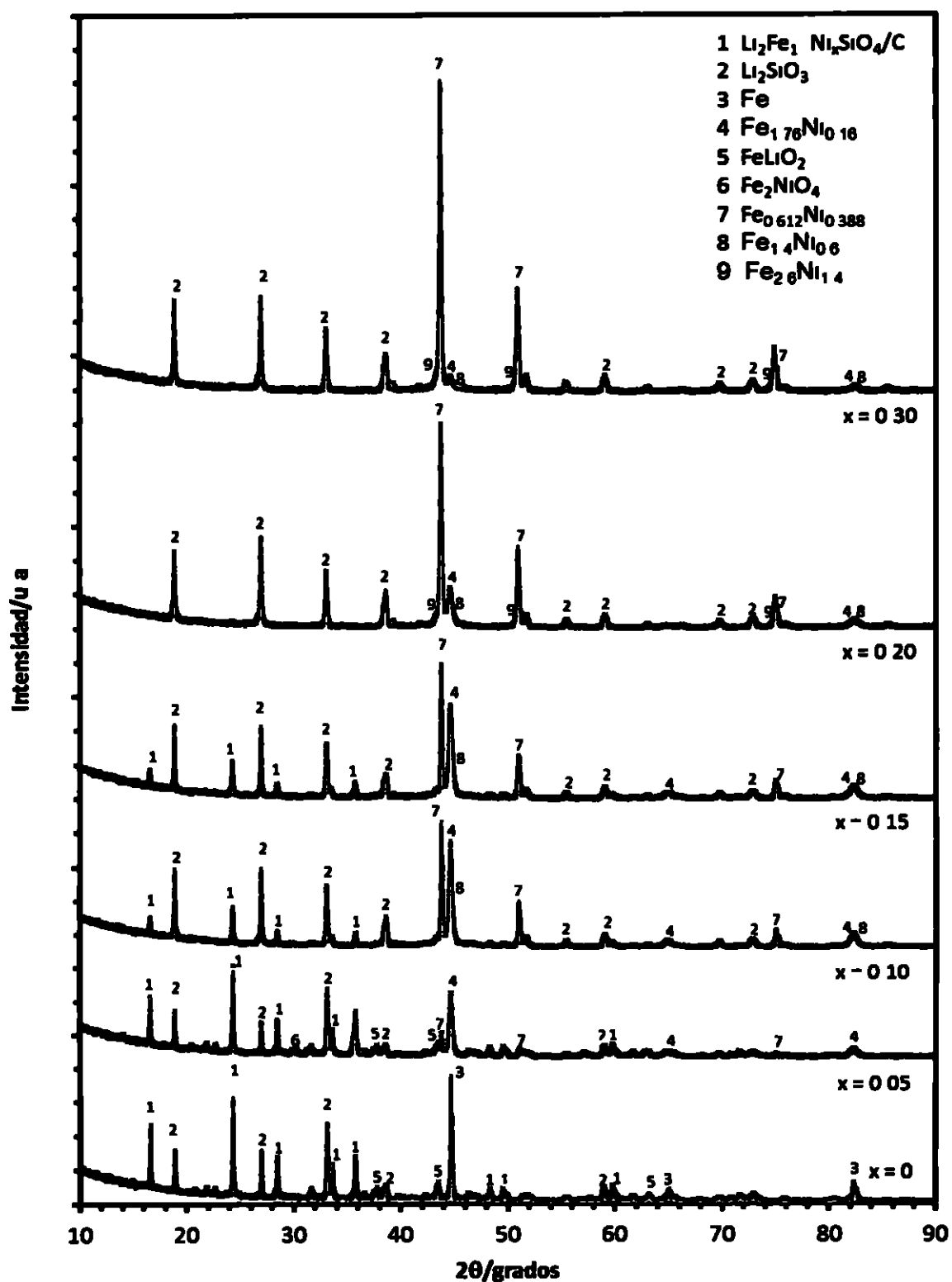


Fig 32 Difractogramas de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ refinadas con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$. Los puntos rojos son experimentales y la línea negra continua es el refinamiento

Tabla 16 C cantidades (%) de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ segun el refinamiento Rietveld

	x					
	0	0 05	0 10	0 15	0 20	0 30
Fases						
$\text{P2}_1/\text{n}$	54 82	55 43	17 93	21 22	—	—
Li_2SiO_3	31 20	26 39	48 22	45 05	65 01	56 43
FeLiO_2	4 68	3 21	—	—	—	—
Fe	9 30	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_{1.76}\text{Ni}_{0.16}$	—	8 52	16 22	8 19	5 21	1 34
Fe_2NiO_4	—	4 35	—	—	—	—
$\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$	—	2 10	8 36	18 22	20 85	28 50
$\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}$	—	—	9 27	7 32	4 00	0 65
$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}$	—	—	—	—	4 93	13 08
χ^2	1 074	1 040	0 9954	0 9961	1 011	1 113
$R(F^2)$	0 0936	0 0927	0 0928	0 0606	0 0903	0 0819

La muestra sin níquel recubierta con carbono $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ presenta un porcentaje muy bajo del ortosilicato cerca de 54 82 %. Si comparamos este porcentaje con el obtenido en la muestra pristina sin carbono $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (96 68 %) y dado que las dos muestras fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones queda claro que la baja cantidad del ortosilicato se debe a la presencia del carbono que impide que una cantidad significativa de hierro entre a la estructura del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) para formar el LFS. El hierro que no forma parte del LFS precipita en dos fases de impureza: el FeLiO_2 con una estructura $\text{Fm } 3\text{m}$ y una fase de hierro Fe (BCC).

El FeLiO_2 (identificado en $x=0$ y $x=0.05$) es un óxido metálico de litio muy interesante ya que también ha sido estudiado como material catódico desde el año 2001 (Obrovac *et al* 2001). Además Vucinic *et al* (2006) reportaron que este compuesto se forma como una segunda fase (impureza) durante la formación de la ferrita litada $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. En esta línea, un resultado

cunoso es que en las muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ se encontró magnetita litada mientras que en las mismas muestras pero con carbono se encontró LiFeO_2 . Esto sugiere que la presencia del carbono también inhibe la formación de la $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ y favorece la formación de la fase LiFeO_2 .

Tabla 17 Grupo espacial y parámetros de red de las fases identificadas en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ según el refinamiento Rietveld

Fase		x					
		0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
$\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ Monoclínica $\text{P2}_1/\text{n}$	a/Å	8.2313	8.2332	8.2317	8.2336	—	—
	b/Å	5.0229	5.0232	5.0282	5.0218	—	—
	c/Å	8.2342	8.2349	8.2361	8.2348	—	—
	β°	99.218	99.193	99.131	99.126	—	—
Li_2SiO_3 Ortorrómica Cmc 21	a/Å	9.3985	9.3997	9.4040	9.4033	9.4040	9.4015
	b/Å	5.4013	5.4032	5.4121	5.4098	5.3992	5.4045
	c/Å	4.8591	4.6590	4.6629	4.6615	4.6620	4.6594
FeLiO_2 FCC Fm 3m	a/Å	4.1558	4.1567	—	—	—	—
	b/Å	4.1558	4.1567	—	—	—	—
	c/Å	4.1558	4.1567	—	—	—	—
FeNiO_4 FCC Fd 3m	a/Å	—	8.3564	—	—	—	—
	b/Å	—	8.3564	—	—	—	—
	c/Å	—	8.3564	—	—	—	—
Fe BCC Im-3m	a/Å	2.8665	—	—	—	—	—
	b/Å	2.8665	—	—	—	—	—
	c/Å	2.8665	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_{1.75}\text{Ni}_{0.15}$ BCC Im 3m	a/Å	—	2.8716	2.8735	2.8754	2.8735	2.8735
	b/Å	—	2.8716	2.8735	2.8754	2.8735	2.8735
	c/Å	—	2.8716	2.8735	2.8754	2.8735	2.8735
$\text{Fe}_{0.812}\text{Ni}_{0.388}$ Tetragonal $\text{P4}/\text{mmm}$	a/Å	—	2.5276	2.5310	2.5325	2.5328	2.5320
	b/Å	—	2.5276	2.5310	2.5325	2.5328	2.5320
	c/Å	—	3.5798	3.5790	3.5760	3.7816	2.5763
$\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}$ BCC Im 3m	a/Å	—	—	2.8610	2.8610	2.8610	2.8610
	b/Å	—	—	2.8610	2.8610	2.8610	2.8610
	c/Å	—	—	2.8610	2.8610	2.8610	2.8610
$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}$ FCC Fm 3m	a/Å	—	—	—	—	3.5878	3.5950
	b/Å	—	—	—	—	3.5878	3.5950
	c/Å	—	—	—	—	3.5878	3.5950

En las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$, nuevamente la presencia del níquel induce la formación de fases Fe-Ni, tal como ocurrió en las muestras sin carbono, en detrimento de la formación del ortosilicato. Sin embargo, la presencia del carbono en estas muestras favorece la precipitación de las fases de impureza en mayor cantidad, lo que trae como consecuencia una caída abrupta de las cantidades de LFS, Figura 33.

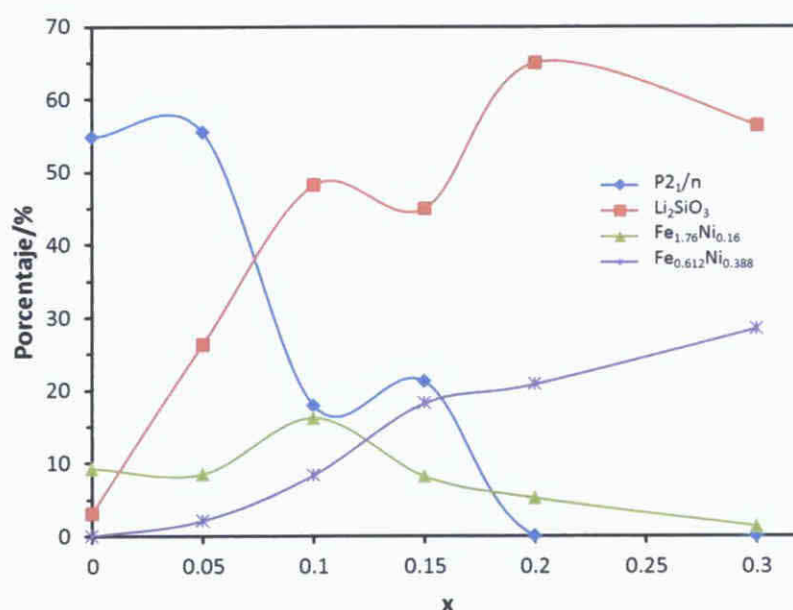


Fig. 33. Cantidades de las fases mayoritarias identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$.

La muestra con $x = 0.15$, sólo presenta cerca de 21 % del ortosilicato, una cifra muy baja comparada con el 79.28 % en la muestra sin carbono. Para contenidos mayores de 20 mol % Ni no se observa la formación del ortosilicato.

Algunos investigadores (Guo *et al.*, 2009) han reportado que el carbono inhibe el crecimiento del grano de LFS. Sin embargo, en este trabajo no se observa una disminución en el tamaño de los cristalitas de las muestras con carbono (Tabla 18), respecto a las muestras sin carbono (Tabla 11, pág. 79).

Tabla 18 Tamaño de los cristalitas del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$

	x					
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
$\langle \tau \rangle / \text{nm}$	69.71	61.71	72.84	56.98	—	—

Los resultados del refinamiento Rietveld también señalan que la presencia del carbono reduce la cantidad efectiva de níquel que logra ingresar a la estructura del ortosilicato respecto a las muestras sin carbono. En la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ cerca de 0.018 ingresó a la estructura en el $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4/\text{C}$ se alcanzó alrededor de 0.05 y en $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$ sólo un 0.025. Estos bajos niveles de níquel en la estructura del LFS explican los cambios insignificantes en los parámetros de red del ortosilicato.

4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer de las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ a temperatura ambiente se presentan en la Figura 36 y los parámetros se resumen en la Tabla 19.

Mössbauer confirma la presencia del ortosilicato (sitio QSD1) hasta $x = 0.15$. No hay presencia de LFS en $x = 0.20$ y $x = 0.30$. Además, la cantidad de esta fase disminuye abruptamente con el aumento de níquel en la mezcla inicial (Figura 35) en concordancia con los resultados de DRX.

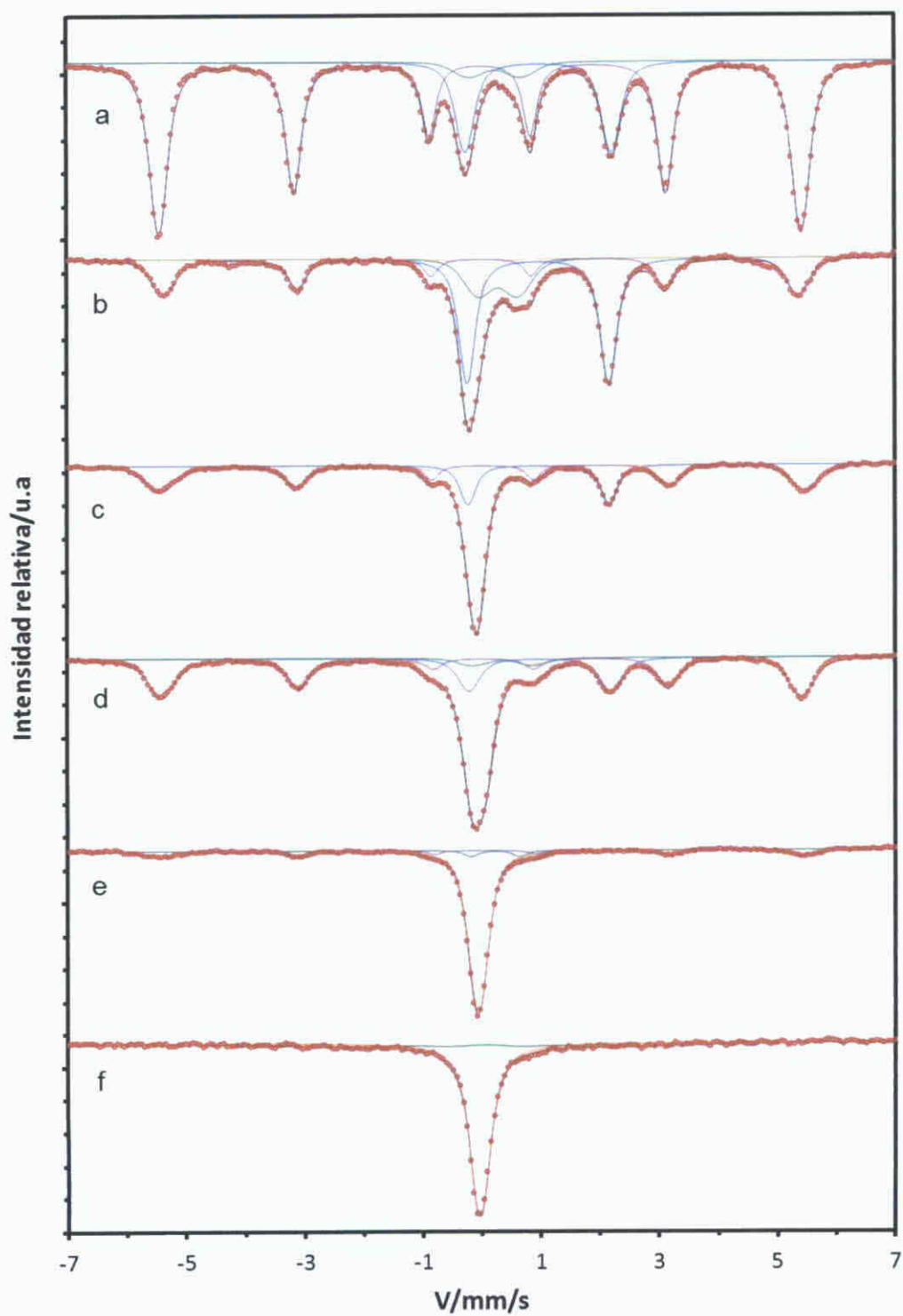


Fig. 34. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente del: a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4/\text{C}$, d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$, e) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{SiO}_4/\text{C}$, f) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{SiO}_4/\text{C}$.

Tabla 19 Resultados Mössbauer a temperatura ambiente del ortosilicato $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$

x	Sito	<CS> mm/s	<QS> mm/s	σ_A mm/s	<H> T	σ_H T	A	χ^2_{red}
0	QSD1	0.954(5)	2.402(9)	0.16(1)			20.0	2.20
	QSD2	0.24(4)	0.85(7)	0.37(62)			5.0	
	HFD1	-0.002(1)	0.003(1)		32.8(1)	0.46(3)	75.0	
0.05	QSD1	0.965(4)	2.396(8)	0.11(1)			43.1	2.02
	QSD2	0.29(3)	0.67(3)	0.8(17)			18.7	
	SI	-0.05(2)					5.6	
	HFD1	0.005(5)	-0.000(5)		33.3(1)	0.77(6)	32.6	
0.10	QSD1	0.970(4)	2.389(8)	0.18(2)			19.7	1.64
	SI	-0.065(1)					39.7	
	HFD1	0.028(3)	0.003(3)		33.8(3)	1.16(4)	40.6	
0.15	QSD1	0.985(2)	2.40(3)	0.18(3)			16.3	1.44
	SI	-0.04(7)					39.1	
	QSD2	0.36(11)	1.04(21)	0.32(13)			4.6	
	HFD1	0.016(3)	-0.014(3)		33.6(1)	0.81(6)	40.0	
0.20	QSD2	0.23(2)	0.83*	0.09(7)			4.6	1.50
	SI	-0.061(1)					78.6	
	HFD1	0.042(12)	-0.02(1)		33.7(1)	1.28(14)	16.8	
0.30	SI	-0.035(3)					81.3	0.79
	HFD1	-0.07(77)	-0.13(74)		23.1(50)	10.4(45)	18.7	

<CS> comentario isomérico con respecto al a Fe <QS> valor promedio del desdoblamiento cuadrupolar del sitio cuadrupolar <e> valor promedio del comentario cuadrupolar del sitio magnético <H> valor promedio del campo hiperfino magnético del sitio σ anchura gaussiana (desviación estándar) del sitio cuadrupolar o magnético y A contribución del sitio al área del espectro Parámetro fijo durante el ajuste

El comentario isomérico (IS) y el desdoblamiento cuadrupolar del sitio QSD1 confirman que se trata del ortosilicato en la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ El desplazamiento isomérico (0.96 mm/s) corresponde al Fe^{2+} en un sitio tetraédrico Además no se observa cambios significativos en el desdoblamiento cuadrupolar lo que indica que no se ha modificado la vecindad del hierro Fe^{2+}

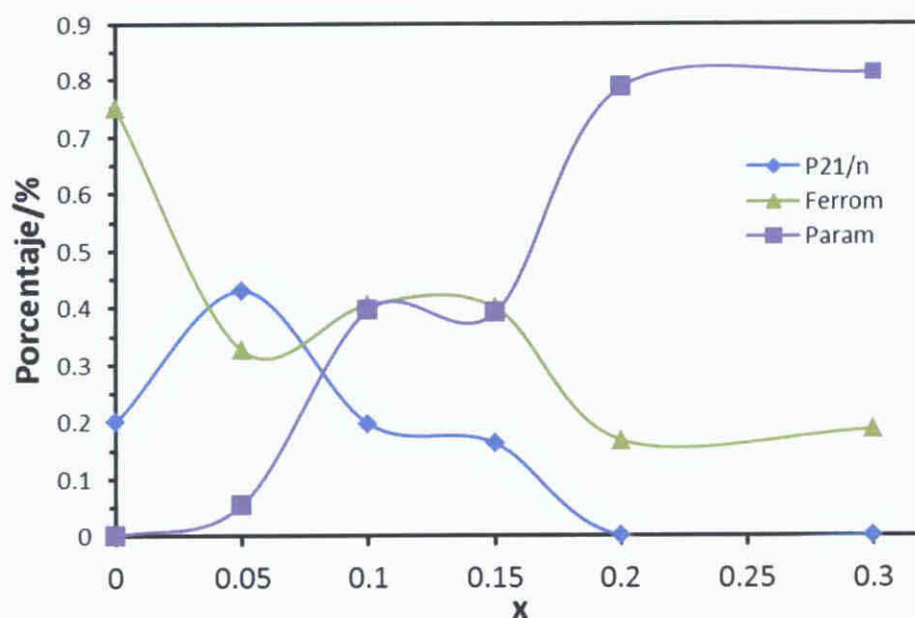


Fig. 35. Fases identificadas en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ con mayor aporte a los espectros Mössbauer.

Esta poca o nula distorsión estructural alrededor del Fe se debe a que muy poco níquel logró incorporarse a la estructura del LFS, lo que fortalece nuestra conclusión que el níquel modifica ligeramente la estructura del ortosilicato.

Por otro lado, Mössbauer detecta un fase ferromagnética (sitio HFD1) que disminuye a medida que se aumenta el contenido de níquel y, en el sentido opuesto, aparece un sitio paramagnético (sitio S1) caracterizado por un singlete, cuya intensidad crece con la cantidad de níquel.

Al comparar los resultados Mössbauer con los de DRX podemos asociar el sitio ferromagnético a una combinación del $\text{Fe}_{1.76}\text{Ni}_{0.16}$ con el $\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}$. Ambas aleaciones son BCC ($a = b = c \cong 2.86 \text{ \AA}$) con grupo espacial Im-3m, caracterizadas por su naturaleza ferromagnética de alto momento magnético a

temperatura ambiente (Kaloshkin *et al* 2001 Abdu *et al* 2004 Valderruten *et al* 2006)

Generalmente el campo hiperfino H_f de estas aleaciones BCC se encuentra cerca de 33 T (Valderruten *et al* 2006) una cifra muy próxima a la registrada en nuestros ajustes (Tabla 18) lo que confirma la presencia de estas fases en las muestras con carbono

La fase paramagnética corresponde al $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ (estructura tetragonal P4/mmm) principalmente pero también contribuye la fase $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}$ en $x = 0.20$ y $x = 0.30$. Ambas son aleaciones ricas en níquel y se reportan como fases γ (FCC) ($a = b = c \cong 3.59 \text{ \AA}$). Sin embargo en este trabajo hemos encontrado que la aleación $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ también puede precipitar en una estructura tetragonal ($a = b \cong 2.53 \text{ \AA}$ $c \cong 3.58 \text{ \AA}$)

Se ha reportado (Kaloshkin *et al* 2001 Abdu *et al* 2004 Valderruten *et al* 2006) que las aleaciones Fe-Ni ricas en Ni generalmente exhiben la coexistencia de ferromagnetismo y paramagnetismo a temperatura ambiente. La fase ferromagnética presenta un campo hiperfino H_f próximo a 30 T mientras que la fase paramagnética se caracteriza por un singlete con CS dentro del rango $(0.05 \pm 0.01) \text{ mm/s}$. Abdu *et al* (2004) atribuyen la coexistencia del ferromagnetismo (sextete) y el paramagnetismo (singlete) a una segregación en dos fases γ (FCC) —una rica en Ni (ferromagnética) y otra rica en Fe (paramagnética) favorecidas por la difusión atómica a nivel de grano fuertemente dependiente de la temperatura. Este grupo de investigadores encontró la coexistencia de ferromagnetismo y paramagnetismo en las

aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0.21, 0.24$ y 0.27) producido por aleamiento mecánico AM a temperatura ambiente. Sin embargo, nuestros resultados indican que a temperatura ambiente estas aleaciones ricas en Ni (tipo $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$) pueden manifestar sólo su carácter paramagnético. No se observan campos hiperfinos cercanos a 30 T, lo que descarta la presencia de ferromagnetismo en estas aleaciones.

Consideramos que las diferencias de la estructura tetragonal del $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ respecto a la FCC y el hecho de haber calcinado las aleaciones a 650 °C por 12 h incrementa el desorden estructural magnético (en todo el volumen de la aleación) a favor del paramagnetismo. Esto concuerda con los resultados de Abdu *et al* (2004) quienes calentaron las aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ a 650 °C por una hora y reportaron la desaparición de la fase ferromagnética y el incremento de la fase paramagnética. Esto indica que con el calentamiento se disipan las regiones de alta concentración de Ni responsables de la parte ferromagnética y se favorecen las regiones ricas en Fe paramagnéticas.

Estos resultados se ajustan muy bien a los reportados en la literatura (Kaloshkin *et al* 2001) donde se ha observado que la transformación ferromagnético-paramagnético en las aleaciones Fe-Ni es sensible a los cambios estructurales.

Los parámetros Mössbauer del sitio QSD2 en las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$ confirman la presencia de la fase FeLiO_2 (material con potencial catódico). Obrovac *et al* (2001) estudiaron este óxido metálico de litio (FeLiO_2) y encontraron que un corrimiento isomérico de 0.265 mm/s y un

desdoblamiento cuadrupolar de 0 871 mm/s (similares a los registrados en este trabajo) Este óxido de hierro y litio forma un compuesto con el LFS y puede aportar positivamente para una mayor capacidad de carga y mejor estabilidad frente a los ciclos de carga y descarga

En las condiciones reductoras más moderadas se forma carbono amorfo residual pero no se observa la formación de esta fase Parece que las condiciones experimentales resultaron fuertemente reductoras Estas condiciones determinan la composición de cantidades de las fases presentes particularmente la formación de las fases paramagnéticas $Fe_{1-x}Ni_x$ con estructura de austenita FCC y ferromagnética con estructura martensita BCC Se espera que estas fases resulten perniciosas al desempeño electroquímico al aumentar la conductividad electrónica del material catódico en detrimento de la conductividad iónica Se requerirá energía adicional para la salida y entrada de litio a través del material en los procesos de carga y de descarga

Capítulo 5 Conclusiones

Las medidas de DRX y espectroscopia Mössbauer señalan que todas las muestras de ortosilicato preparadas en este trabajo a través de una reacción de estado sólido asistida por molienda mecánica (ball milling) y calcinadas a 650 °C por 12 horas en una atmósfera de argón cristalizan en la fase monoclinica $P2_1/n$. La muestra prístina ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) presenta alta pureza con aproximadamente 97 % lo que indica que el proceso de síntesis empleado molienda y el tratamiento térmico es óptimo para muestras sin dopaje y sin carbono.

Para un contenido de níquel superior a 10 mol % las condiciones del proceso de síntesis empleado no favorecen el ingreso total del níquel en la estructura del LFS según la estequiometría nominal ni la formación óptima de un compuesto $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$. El níquel favorece la precipitación de aleaciones Fe-Ni ricas en níquel mientras que la combinación níquel-carbono induce la formación de fases tipo $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ que alejan la estequiometría del LFS de la composición nominal. Con un 10 % en peso de carbono la formación del $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ cae rápidamente con el aumento de la cantidad de níquel.

La presencia de níquel en la estructura del ortosilicato de hierro y litio induce cambios en los parámetros de red que se reflejan en una distribución de fases monoclinicas $P2_1/n$. Sin embargo no se observó relación entre el tamaño del cristalito y el contenido de níquel y de carbono.

El ortosilicato $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es un cerámico paramagnético a temperatura ambiente que se transforma en antiferromagnético por debajo de 23 K y que la presencia del níquel en el sitio del hierro Fe^{2+} no modifica el carácter paramagnético de este material catódico

Las medidas Mössbauer y el refinamiento Rietveld confirman que en el LFS el hierro tiene un grado de oxidación 2+ en un arreglo tetraédrico. El níquel dopante sustituye al hierro Fe^{2+} en la estructura del ortosilicato y distorsiona ligeramente los sitios Fe-O_4 y Li-O_4 vecinos, lo que se traduce en un aumento en el volumen de la celda unitaria respecto a la muestra prístina.

Dado que la presencia de níquel en la estructura del ortosilicato de Fe y Li aumenta la longitud de los enlaces iónicos Li-O, estos enlaces son más débiles, lo que favorece los procesos de extracción e inserción de los iones de litio y la movilidad de los mismos, sin afectar la estructura del compuesto catódico. Por lo tanto, esperamos que hasta un 10 % de sustitución del hierro por níquel, el material catódico presente un mejor desempeño electroquímico.

Recomendaciones

- 1 Preparar muestras con menor cantidad de carbono**
- 2 Estudiar la estabilidad de los ortosilicatos por exposición al aire durante tiempos prolongados y la capacidad de recuperación mediante tratamientos apropiados tal como los recalentamientos a 650 °C reportadas en la literatura (Deng *et al* 2011)**
- 3 Realizar la caracterización electroquímica de las muestras sin carbono $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$. Esperamos que para $x < 0.10$ estas muestras exhiban mejoras en su conductividad eléctrica y por lo tanto una mayor capacidad de carga gravimétrica respecto a la muestra sin dopaje**

Referencias

- Abdu Y Ericsson T & Annersten H (2004) Coexisting antiferromagnetism and ferromagnetism in mechanically alloyed Fe rich Fe–Ni alloys implications regarding the Fe–Ni phase diagram below 400 °C *J Magn Mater* 280 395–403
- Bai J Gong, Z Lv D Li Y Zou H & Yang, Y (2012) Nanostructured 0.8Li₂FeSiO₄/0.4Li₂SiO₃/C composite cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries *J Mater Chem* 22 12128–12132
- Baldokhin Y Tcherdyntsev V Kaloshkin S Kochetov G & Pustov Y (1999) Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe–Ni alloys *J Magn Mater* 203 313–315
- Betancur J Restrepo J Arnache O Mazo Zuluaga J Morales A Barrero C Bohórquez A (2002) Análisis Mossbauer de la Transformación Hematita a Magnetita bajo tratamiento térmico en atmósfera controlada *Rev Colomb Fis* 34 410–414
- Boulineau A Sirisopanaporn C Dominko R Armstrong, A Bruce P & Masquelier C (2010) Polymorphism and structural defects in Li₂FeSiO₄ *Dalton Trans* 39 6310–6316
- Buchmann I (2004) *Batteries in a Portable World* (Segunda ed) U S Cadex Electronics Inc
- Cairns E & Albertus P (2010) Batteries for Electric and Hybrid Electric Vehicles *Chem Biomol Eng* 1 299–320
- Chicinas I (2006) Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes *J Optoelectron Adv M* 8 439–448
- Cruz D Bulbulian S Lima E & Pfeiffer H (2006) Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li₄SiO₄ and Li₂SiO₃) *J Solid State Chem* 179 909–916
- Cullity B D (1956) *Elements of X Ray Diffraction* U S Massachusetts Addison Wesley Publishing Company
- De Jesus J González I Quevedo A & Puerta T (2005) Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA QMS and XPS techniques *J Mol Catal A-Chem* 228 283–291
- Deng C Zhang S & Yang, S (2009) Effect of Mn substitution on the structural morphological and electrochemical behaviors of Li₂Fe_{1–x}Mn_xSiO₄ synthesized via citric acid assisted sol–gel method *J Alloy Compd* 487 L18–L23

- Deng, C Zhang, S Gao Y Wu B Ma L Sun Y Liu F (2011) Regeneration and characterization of air-exposed $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ *Electrochim Acta* 56 7327–7333
- Dominko R Arcon I Kodre A Hanzel D & Gaberscek M (2009) In situ XAS study on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials *J Power Sources* 189 51–58
- Dominko R Conte D Hanzel D Gaberscek M & Jamnik J (2008) Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ *J Power Sources* 178 842–847
- Dominko R Gaberscek M Meden A Remskar M & Jamnik J (2006) Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li battery cathode materials *Electrochem Commun* 8 217–222
- Dong, X Zhang, Z Zhao X & Chuang, Y (1999) The preparation and characterization of ultrafine Fe–Ni particles *J Mater Res* 14 398–406
- Dyar M Agresti D Schaefer M Grant C & Sklute E (2006) Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials *Annu Rev Earth Planet Sci* 34 83–125
- Eames C Armstrong, A Bruce P & Islam M (2012) Insights into Changes in Voltage and Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs for Lithium Ion Batteries *Chem Mater* 24 2155–2161
- Enslin, D Stjerndahl M Nytén A Gustafsson T & Thomas J (2009) A comparative XPS surface study of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cycled with LiTFSI and LiPF_6 based electrolytes *J Mater Chem* 19 82–88
- Fan X Li Y Wang, J Gou L Zhao P Li D Sun S (2010) Synthesis and electrochemical performance of porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for long life lithium ion batteries *J Alloy Compd* 493 77–80
- Fergus J (2010) Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries *J Power Sources* 195 939–954
- Fontcuberta J & Rodríguez J (1986) Structural and magnetic characterization of the lithiated iron oxide $\text{Li Fe}_3\text{O}_4$ *J Appl Phys* 59 1918–1926
- Gao K Zhang, J & Li S (2013) Morphology and electrical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ prepared by a vacuum solid state reaction *Mater Chem Phys* xxx 1–7
- Ge Y Yan X Liu J Zhang, X Wang, J He X Xie H (2010) An optimized Ni doped LiFePO_4/C nanocomposite with excellent rate performance *Electrochim Acta* 55 5886–5890

- Goodenough J & Park S (2013) The Li Ion Rechargeable Battery A Perspective *J Am Chem Soc* 135 1167–1176
- Guo H Cao X Li X Li L Li X Wang, Z Li Q. (2010) Optimum synthesis of $\text{Li}_2\text{Fe}_1\text{MnxSiO}_4/\text{C}$ cathode for lithium ion batteries *Electrochim Acta* 55 8036–8042
- Guo H Xiang, K Cao X Li X Wang, Z & Li L (2009) Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for cathode of lithium ion batteries *Trans Nonferrous Met Soc China* 19 166–169
- Huang, X Chen H Zhou S Chen Y Yang, J Ren Y Yu Z (2012) Synthesis and characterization of nano $\text{Li}_{1.95}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite as cathode material for lithium ion batteries *Electrochim Acta* 60 239–243
- Islam M Dominko R Ch M Sirisopanaporn C Armstrong, A & Bruce P (2011) Silicate cathodes for lithium batteries alternatives to phosphates? *J Mater Chem* 21 9811 9818
- Kaloshkin S Tcherdyntsev V Tomilin I Baldokhin Y & Shelekhov E (2001) Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures *Physica B* 299 236–241
- Kim D Muralidharan P Lee H Ruffo R Yang, Y Chan C Cui Y (2008) Spinel LiMn_2O_4 Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes *Nano Lett* 8 3948 3952
- La Iglesia A (1989) Materiales cerámicos fértiles en fusión termonuclear I Síntesis y sinterización del ortosilicato de litio *Bol Soc Esp Ceram Vidr* 28 179 186
- Larson A & Von Dreele R (2004) General Structure Analysis System (GSAS) Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748
- Li L. Guo H Li H Wang, Z Peng, W Xiang, K & Cao X (2009) Effects of roasting temperature and modification on properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode *J Power Sources* 189 45–50
- Lin C Duh J Hsu C & Chen J (2010) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material by low temperature solid state method with excellent cycleability in lithium ion battery *Mater Lett* 64 2328–2330
- Liu H & Tang, D (2008) The low cost synthesis of nanoparticles LiFePO_4/C composite for lithium rechargeable batteries *Solid State Ionics* 179 1897–1901
- Liu W Xu Y & Yang, R (2009) Synthesis characterization and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ cathode material by solid state reaction *J Alloy Compd* 480 L1–L4

- Lv D Wen W Huang, X Bai J Mi J Wu S & Yang, Y (2011) A novel $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite Synthesis characterization and high storage capacity *J Mater Chem* 21 9506-9512
- Mali G Sirisopanaporn C Masquelier C Hanzel D & Dominko R (2011) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs Probed by 6Li MAS NMR and ^{57}Fe Mossbauer Spectroscopy *Chem Mater* 23 2735–2744
- Mohamed M Galwey A & Halawy S (2005) A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres *Thermochim Acta* 429 57–72
- Muraliganth T Stroukoff K & Manthiram A (2010) Microwave Solvothermal Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ (M = Mn and Fe) Cathodes for Lithium Ion Batteries *Chem Mater* 22 5754–5761
- Muraliganth T Stroukoff K & Manthiram A (2010) Microwave Solvothermal Synthesis of Nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ (M = Mn and Fe) Cathodes for Lithium Ion Batteries *Chem Mater* 22 5754–5761
- Nishimura S Hayase S Kanno R Yashima M Nakayama N & Yamada A (2008) Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ *J Am Chem Soc* 130 13212–13213
- Nytén A Abouimrane A & Armand M (2005) Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li battery cathode material *Electrochem Commun* 7 156–160
- Nyten A Kamali S Haggstrom L Gustafsson T & Thomas J (2006) The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ *J Mater Chem* 16 2266–2272
- Nytén A Stjerndahl M Rensmo H Siegbahn H Armand M Gustafsson T Thomas J (2006) Surface characterization and stability phenomena in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ studied by PES/XPS *J Mater Chem* 16 3483–3488
- Obrovac M Dunlap R Sanderson R & Dahn J (2001) The Electrochemical Displacement Reaction of Lithium with Metal Oxides *J Electrochem Soc* 148 A576-A588
- Padhi A Nanjundaswamy K & Goodenough J (1997) Phospho-olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries *J Electrochem Soc* 144 1188 1194
- Pasierb P Gajerski R Rokita M & Rekas M (2001) Studies on the binary system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--BaCO}_3$ *Physica B* 304 463–476
- Peng, Z Cao Y Hu G Du K Gao X & Xiao Z (2009) Microwave synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion batteries *Chinese Chem Lett* 20 1000–1004

- Pérez G & Colorado H (2011) *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld Teoría y software de refinamiento* Cali UniValle
- Politaev V Petrenko A Naibandyan V Medvedev B & Shvetsova E (2007) Crystal structure phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ *J Solid State Chem* 180 1045–1050
- Sirisopanaporn C Boulineau A Hanzel D Dominko R Budic B Armstrong, A Masquelier C (2010) Crystal Structure of a New Polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ *Inorg Chem* 49 7446–7451
- Sirisopanaporn C Masquelier C Bruce P Armstrong A & Dominko R (2011) Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrochemistry on Structure *J Am Chem Soc* 133 1263–1265
- Socolovsky L Knobel M & Vargas J (2003) Propiedades magnéticas de Sistemas nanocristalinos conceptos básicos *Rev Cubana Fis* 20 3 11
- Stjerndahl Marten (2007) Stability Phenomena in Novel Electrode Materials for Lithium ion Batteries (Tesis doctoral) Uppsala Universitet
- Thomas J Gustafsson T Häggström L Luvatt A Dahbi M Kam K Lo M (2010) A Quantum Leap Forward for Li Ion Battery Cathodes *Electrochem Commun* 1 15
- Valderruten J Pérez G & Greneche J (2006) Estudio de aleaciones Fe Ni producidas por aleamiento mecánico *Rev Colomb Fis* 38 97 100
- Vucinic M Antic B Blanusa J Rakic S Kremenovic A Nikolic A & Kapor A (2006) Formation of nanosize Li ferrites from acetylacetonato complexes and their crystal structure microstructure and order–disorder phase transition *Appl Phys A* 82 49–54
- Widatallah H Johnson C Berry F & Pekala M (2001) Synthesis structural and magnetic characterisation of magnesium-doped lithium ferrite of composition $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ *Solid State Commun* 120 171 175
- Wu X Jianga X Huo Q & Zhang Y (2012) Facile synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites with triblock copolymer P123 and their application as cathode materials for lithium ion batteries *Electrochim Acta* 80 50–55
- Yabuuchi N Yamakawa Y Yoshii K & Komaba S (2011) Low temperature phase of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ crystal structure and a preliminary study of electrochemical behavior *Dalton Trans* 40 1846 1848
- Yan Z Cai S Miao L Zhou X & Zhao Y (2012) Synthesis and characterization of in situ carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery *J Alloy Compd* 511 101–106

- Zaghib K Salah A Ravet N Mauger A Gendron F & Julien C (2006) Structural magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate *J Power Sources* 160 1381–1386**
- Zhang, S Deng, C Fu B Yang S & Mab L (2010) Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium ion batteries *J Electroanal Chem* 644 150–154**
- Zhong, G Li Y Yan P Liu Z Xie M & Lin H (2010) Structural Electronic and Electrochemical Properties of Cathode Materials Li_2MSiO_4 (M =Mn Fe and Co) Density Functional Calculations *J Phys Chem C* 114 3693–3700**

Anexos

A Magnetometría de muestra vibrante

Esta técnica consiste en colocar una pequeña masa de la muestra pulverizada en un pequeño porta muestra colocado el extremo de una varilla que está unida a un motor que le imprime una oscilación vertical a una frecuencia f como se ilustra en la Figura 36

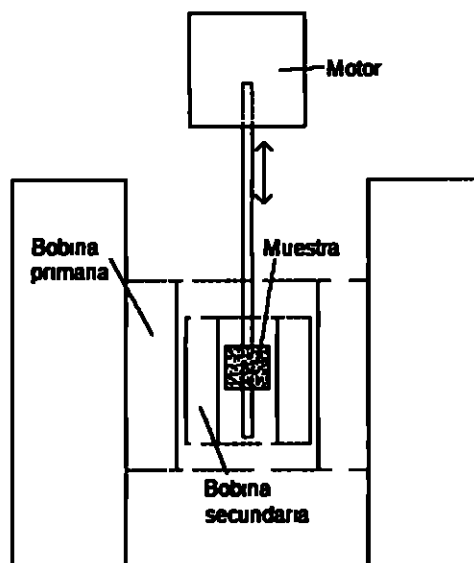


Fig 36 Diagrama de un magnetómetro de muestra vibrante

La muestra oscila entre dos bobinas. La bobina primaria (externa) aplica el campo H que magnetiza la muestra y la bobina secundaria (interna) recibe la corriente inducida por la variación temporal del flujo magnético del material magnetizado.

Cuando la bobina primaria aplica el campo H , la bobina secundaria está desconectada. Luego la bobina primaria se desconecta para que la bobina

interna recoja la corriente inducida La frecuencia de oscilación es para producir la inducción por la ley de Faraday

La electrónica del equipo se ajusta para que la corriente inducida medida sea directamente proporcional a la magnetización M en la muestra

B Información cristalográfica de la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ refinada por el método Rietveld con la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$

En las tablas 20 21 22 23 24 y 25 se presentan las coordenadas atómicas y las fracciones de ocupación de los átomos que forman la estructura monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ obtenida en los refinamientos Rietveld de las muestras de ortosilicato de Li y Fe dopado con niquel $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$

Tabla 20 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $\text{P2}_1/\text{n}$ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Síto	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 678685	0 806749	0 654338
Li2	1	0 615200	0 155716	0 077591
Fe	1	0 284132	0 783238	0 542425
Si	1	0 036704	0 797949	0 799895
O1	1	0 886961	0 707315	0 846033
O2	1	0 431736	0 227185	0 898714
O3	1	0 694425	0 765517	0 443829
O4	1	0 936319	0 846825	0 224646

$a = 8.224813 \text{ \AA}$ $b = 5.01589 \text{ \AA}$ $c = 8.227901 \text{ \AA}$ $\beta = 99.1913$

Tabla 21 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ del $Li_2Fe_{0.95}Ni_{0.05}SiO_4$

Síto	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 672668	0 721753	0 673636
Li2	1	0 595839	0 364192	0 089870
Fe	0 9566	0 288840	0 780272	0 542739
Ni	0 0237	0 228748	0 560157	0 531719
Si	1	0 044016	0 787347	0 797369
O1	1	0 845564	0 680360	0 833033
O2	1	0 439010	0 194073	0 879341
O3	1	0 708446	0 787796	0 438123
O4	1	0 957779	0 883835	0 219868
a = 8 22923 Å b = 5 019965 Å c = 8 239303 Å β = 99 1017				

Tabla 22 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ del $Li_2Fe_{0.90}Ni_{0.10}SiO_4$

Síto	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 649511	0 711437	0 652453
Li2	1	0 553049	0 195950	0 046512
Fe	0 8871	0 290411	0 776203	0 550338
Ni	0 0850	0 275003	0 851897	0 482347
Si	1	0 034019	0 800059	0 793859
O1	1	0 882850	0 652021	0 822363
O2	1	0 420092	0 224524	0 897511
O3	1	0 678696	0 793449	0 446840
O4	1	0 951857	0 864045	0 226750
a = 8 231636 Å b = 5 020251 Å c = 8 237246 Å β = 99 0647				

Tabla 23 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ del $Li_2Fe_{0.85}Ni_{0.15}SiO_4$

Sítio	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 699053	0 804564	0 678750
Li2	1	0 559243	0 211882	0 072813
Fe	0 8851	0 290068	0 796416	0 542691
Ni	0 1141	0 264396	0 698203	0 541810
Si	1	0 044498	0 797357	0 799626
O1	1	0 870781	0 677089	0 821948
O2	1	0 426575	0 230609	0 888209
O3	1	0 691367	0 762744	0 450544
O4	1	0 960917	0 858388	0 210911

$a = 8.231008 \text{ \AA}$ $b = 5.0215 \text{ \AA}$ $c = 8.239845 \text{ \AA}$ $\beta = 99.0121$

Tabla 24 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ del $Li_2Fe_{0.80}Ni_{0.20}SiO_4$

Sítio	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 650813	0 794037	0 649723
Li2	1	0 578131	0 188393	0 059357
Fe	0 8592	0 292406	0 795294	0 541241
Ni	0 1183	0 279194	0 688193	0 549228
Si	1	0 030527	0 799423	0 800106
O1	1	0 852740	0 673652	0 836270
O2	1	0 429559	0 226667	0 882251
O3	1	0 695631	0 762624	0 434200
O4	1	0 972729	0 870580	0 207436

$a = 8.232217 \text{ \AA}$ $b = 5.024401 \text{ \AA}$ $c = 8.240032 \text{ \AA}$ $\beta = 99.036$

Tabla 25 Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ del $Li_2Fe_{0.70}Ni_{0.30}SiO_4$

Sitio	Ocupación	x	y	z
Li1	1	0 644000	0 641882	0 700301
Li2	1	0 604571	0 206546	0 062946
Fe	0 8594	0 288287	0 785909	0 539464
Ni	0 1610	0 253945	0 645324	0 533594
Si	1	0 038579	0 790089	0 805428
O1	1	0 861339	0 688789	0 821474
O2	1	0 423593	0 248638	0 881131
O3	1	0 688713	0 781487	0 453529
O4	1	0 961773	0 853723	0 213714
a = 8 23145 Å b = 5 019935 Å c = 8 233403 Å β = 99 1565				